

OPTICAL FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

Patent number: JP2001091705
Publication date: 2001-04-06
Inventor: TAKIYAMA NOBUYUKI; SHIMIZU KUNIO; MURAKAMI
TAKASHI; KOBAYASHI TORU
Applicant: KONISHIROKU PHOTO IND
Classification:
- **International:** G02B1/11; B32B7/02
- **European:**
Application number: JP20000023906 20000201
Priority number(s): JP20000023906 20000201; JP19990207641 19990722

Report a data error here

Abstract of JP2001091705

PROBLEM TO BE SOLVED: To firstly provide an optical film which is hardly damaged by an antireflection layer and antidazzle layer and is simplified in a pretreatment for bonding, to secondly provide the optical film having decreased defects and to thirdly provide the optical film having excellent properties. **SOLUTION:** 1) The optical film having at least the antidazzle layer or antireflection layer on either one side of a base material and having an easily adhesive layer on the opposite side of the base material. 2) The optical film of which the antireflection layer is an optical interference layer. 3) The optical film as stated in 1 of which the reflectivity of the specular reflection of so at any wavelength of visible light is $\leq 2\%$.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-91705

(P 2001-91705A)

(43) 公開日 平成13年4月6日(2001. 4. 6)

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

G 0 2 B 1/11

G 0 2 F 1/1335 5 0 0

2H091

G 0 2 F 1/1335 5 0 0

B 3 2 B 7/02 1 0 3

2K009

// B 3 2 B 7/02 1 0 3

G 0 2 B 1/10 A 4F100

審査請求 未請求 請求項の数 47 O L

(全 3.4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-23906(P2000-23906)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

(22) 出願日 平成12年2月1日(2000. 2. 1)

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(31) 優先権主張番号 特願平11-207641

(72) 発明者 滝山 信行

(32) 優先日 平成11年7月22日(1999. 7. 22)

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(72) 発明者 清水 邦夫

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 村上 隆

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学用フィルム及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、第1に反射防止層や防眩層のダメージを受けにくい、張り合わせの前処理が簡素化された光学用フィルムを提供すること、第2に欠陥の少ない光学用フィルムを提供すること及び第3に物性に優れた光学用フィルムを提供することにある。

【解決手段】 1) 基材のどちらか一方の側に少なくとも防眩層または反射防止層を有し、基材の反対側に易接着層を有することを特徴とする光学用フィルム。

2) 反射防止層が光学的干渉層であることを特徴とする光学用フィルム。3) 可視光におけるいずれかの波長の5度正反射の反射率が2%以下であることを特徴とする前記1に記載の光学用フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材のどちらか一方の側に少なくとも防眩層または反射防止層を有し、基材の反対側に易接着層を有することを特徴とする光学用フィルム。

【請求項2】 反射防止層が光学的干渉層であることを特徴とする請求項1に記載の光学用フィルム。

【請求項3】 可視光におけるいずれかの波長の5度正反射の反射率が2%以下であることを特徴とする請求項1に記載の光学用フィルム。

【請求項4】 反射防止層または防眩層の最表層がフッ素原子またはケイ素原子を含有する層であることを特徴とする請求項1に記載の光学用フィルム。

【請求項5】 防眩層の表面が凹凸の構造になっていることを特徴とする請求項1に記載の光学用フィルム。

【請求項6】 防眩層が光重合性樹脂に微粒子を含有させ硬化させたものであることを特徴とする請求項1に記載の光学用フィルム。

【請求項7】 易接着層がポリビニルアルコールからなる偏光子に接着する層であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【請求項8】 易接着層が親水性セルロース誘導体、ポリビニルアルコール誘導体、天然高分子化合物、親水性ポリエステル化合物または親水性ポリビニル誘導体から選ばれる親水性高分子化合物であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【請求項9】 易接着層が基材から順にカルボキシル基を有する高分子化合物を含有する層、次に親水性高分子化合物からなる層で構成されることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【請求項10】 フィルムの表面または裏面の動摩擦係数が0.4以下であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【請求項11】 フィルムのどちらかの最表層に平均粒径が1.0 μ m以下の微粒子が含有されていることを特徴とする請求項10に記載の光学用フィルム。

【請求項12】 易接着層に平均粒径が1.0 μ m以下の微粒子が含有されていることを特徴とする請求項11に記載の光学用フィルム。

【請求項13】 防眩層または反射防止層の表面臨界張力が 2.0×10^{-6} N/cm以下であることを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【請求項14】 防眩層または反射防止層が含フッ素有機化合物を含有することを特徴とする請求項13に記載の光学用フィルム。

【請求項15】 厚みが60 μ m以下であることを特徴とする請求項1～14のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【請求項16】 基材がトリアセチルセルロース類であることを特徴とする請求項15に記載の光学用フィルム。

ム。

【請求項17】 基材が可塑剤を0.5～20質量%含有していることを特徴とする請求項15又は16に記載の光学用フィルム。

【請求項18】 基材がシリカ微粒子を含有することを特徴とする請求項15～17のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【請求項19】 基材が低級脂肪酸セルロースエステルであり、かつ-100乃至-10℃に冷却してから0乃至120℃に加温する過程で有機溶媒に溶解し得られた低級脂肪酸セルロースエステル有機溶媒溶解液を、エンドレスベルト上、あるいはドラム上に塗布し製造されたフィルムであることを特徴とする請求項15に記載の光学用フィルム。

【請求項20】 基材がPETであることを特徴とする請求項1～15のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【請求項21】 23℃、60%RHにおけるカール度が-10以上+10以下であることを特徴とする請求項1～20のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【請求項22】 基材の防眩層または反射防止層を有する側と反対側にカールを防止する機能を有する層を設けたことを特徴とする請求項21に記載の光学用フィルム。

【請求項23】 カールを防止する機能を有する層の塗布液がケトン系の有機溶媒を含有することを特徴とする請求項22に記載の光学用フィルム。

【請求項24】 ヘイズ値が3%以上であることを特徴とする請求項22に記載の光学用フィルム。

【請求項25】 550nmにおける透過率が90%以上であることを特徴とする請求項24に記載の光学用フィルム。

【請求項26】 23℃、60%RHにおける易接着層の水の接触角が50度以下であることを特徴とする請求項1～25のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【請求項27】 基材のどちらか一方の側に少なくとも防眩層または反射防止層を有し、基材の反対側に易接着層を有し、周波数20Hzにおけるインピーダンスの絶対値が $4 \times 10^5 \Omega$ 以上であることを特徴とする光学用フィルム。

【請求項28】 導電性を有する層を少なくとも1層有することを特徴とする請求項27に記載の光学用フィルム。

【請求項29】 導電性を有する層の導電性材料が、Sn、Ti、In、Zn、Al、Si、Mg、Ba、Mo、W、V、Sbを主成分とし、かつその体積抵抗率が $10^7 \Omega/\text{cm}$ (25℃、20%RH)である金属酸化物から選ばれる少なくとも1種の、または複合酸化物であることを特徴とする請求項28の光学用フィルム。

【請求項30】 導電層を有する層の導電性材料の主成

分がイオン性重合体であることを特徴とする請求項28に記載の光学用フィルム。

【請求項31】 表面比抵抗が $1 \times 10^{12} \Omega / \text{cm}^2$ 以下(23℃20%RH)であることを特徴とする請求項27に記載の光学用フィルム。

【請求項32】 導電性を有する層が基材と易接着層の間に位置することを特徴とする請求項28～31のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【請求項33】 導電性を有する層が基材と防眩層または反射防止層の間に位置することを特徴とする請求項28～31のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【請求項34】 基材がPETであることを特徴とする請求項27～33のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【請求項35】 基材のどちらか一方に反射防止層または防眩層を有し、反対側に易接着層を有する光学用フィルムの製造において、巻き取ることなく基材の両面または片面に複数層塗布することを特徴とする光学用フィルムの製造方法。

【請求項36】 易接着層、帯電防止層、ハードコート層のうちいずれか2層以上を巻き取らずに塗布することを特徴とする請求項35に記載の光学用フィルムの製造方法。

【請求項37】 屈折率が0.05以上異なる2層以上の反射防止層を巻き取らずに塗布することを特徴とする請求項35に記載の光学用フィルムの製造方法。

【請求項38】 基材のどちらか一方に反射防止層または防眩層を有し、反対側に易接着層を有する光学用フィルムにおいて、反射防止層または防眩層に更に保護フィルムを貼合したことを特徴する光学用フィルム。

【請求項39】 基材のどちらか一方に反射防止層または防眩層を有し、反対側に易接着層を有する光学用フィルムにおいて、反射防止層または防眩層に保護フィルムを貼合することを特徴する光学用フィルムの製造方法。

【請求項40】 基材のどちらか一方に反射防止層または防眩層を有し、反対側に易接着層を有する光学用フィルムの製造時または製造後に活性エネルギーを付与することを特徴とする光学用フィルムの製造方法。

【請求項41】 光学用フィルムを構成する少なくとも1層を $50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以上のUV光の照射により硬化させることを特徴とする請求項40に記載の光学用フィルムの製造方法。

【請求項42】 光学用フィルムを構成する少なくとも1層を酸素濃度が0.5%以下、 $50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以上のUV光の照射により硬化させることを特徴とする請求項41の光学用フィルムの製造方法。

【請求項43】 光学用フィルムを構成する少なくとも1層にプラズマを照射することを特徴とする請求項40に記載の光学用フィルムの製造方法。

【請求項44】 反射防止層または防眩層を構成する少

なくとも1層において塗布、乾燥後に70℃以上の温度で、30秒以上加熱することを特徴とする請求項40に記載の光学用フィルムの製造方法。

【請求項45】 基材のどちらか一方に反射防止層または防眩層を有する光学用フィルムにおいて、塗布、乾燥、巻き取り後、巻きの状態で40℃以上の環境温度で30分以上エージングすることを特徴とする光学用フィルムの製造方法。

【請求項46】 反射防止層の低屈折率層がシリカゾルまたはアルコキシシランまたはその誘導体の加水分解物を含有する塗布液を塗布してなる SiO_2 を含有する層であることを特徴とする請求項45に記載の光学用フィルムの製造方法。

【請求項47】 基材がPETベースであることを特徴とする請求項35～37及び39～46のいずれか1項に記載の光学用フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は視認性向上のため、特に液晶ディスプレイ等の前面に使用される、光学用フィルム及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、視認性向上のために反射防止層または防眩層を付与したディスプレイが多く使用されている。反射防止層や防眩層は用途に応じてさまざまな種類や性能の改良がなされ、これらの機能を有する種々の前面版を液晶ディスプレイの偏光子等に貼り合わせることで、ディスプレイに視認性向上のために反射防止機能または防眩機能等を付与する方法が用いられている。これら、前面版として用いる光学用フィルムには、塗布またはスパッタリング等で形成した反射防止層または防眩層が設けられている。しかし、これらの光学用フィルムは例えば偏光板等に張り合わせる工程が必要であり、その為に、接着性の改善を目的としたアルカリ液による表面のケン化処理や糊の塗布などの前処理工程が必須で、皸の発生やムラを生じ易かったり、反射防止層や防眩層もそれによりダメージを受け易い欠点を有していた。又、張り合わせ工程において、多数の面タッチローラーにふれたりすることで反射防止層または防眩層に傷が発生しやすいという欠点も有していた。

【0003】また、これらの光学用フィルムの貼り合わせ工程やパネル作製時に、静電気等によるゴミの付着も起きやすく、欠陥の発生原因となっており改良が望まれていた。さらにフィルムがカールしていると塗布工程やフィルムの貼り合わせ工程において密着不良を引き起こしたり、気泡が入り込んでしまう問題点を有していた。

【0004】また、これらの欠点を改良する試みとして反射防止層又は防眩層を有する光学用フィルムの反対面に易接着層を設け上記の欠点を改良しようとしたものもある。

【0005】しかしながら、易接着層と反射防止層または防眩層との組み合わせによっては、ブロッキングや巻き取り不良や、層構成の順によっては各層の密着性による不良を引き起こしやすく欠陥の原因であることが判明した。また、複数の機能層を有するフィルムのため、通常の塗布乾燥工程のみでは物性や光学特性が十分発揮できない場合や膜厚が厚いとロール状になった時の中心に近い部分に亀裂や皺が発生しやすいことを発見した。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】したがって本発明の目的は、第1に反射防止層や防眩層のダメージを受けにくい、張り合わせの前処理が簡素化された光学用フィルムを提供すること、第2に欠陥の少ない光学用フィルムを提供すること及び第3に物性に優れた光学用フィルムを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は以下の手段により達成される。

【0008】1. 基材のどちらか一方の側に少なくとも防眩層または反射防止層を有し、基材の反対側に易接着層を有することを特徴とする光学用フィルム。

【0009】2. 反射防止層が光学的干渉層であることを特徴とする前記1に記載の光学用フィルム。

【0010】3. 可視光におけるいずれかの波長の5度正反射の反射率が2%以下であることを特徴とする前記1に記載の光学用フィルム。

【0011】4. 反射防止層または防眩層の最表層がフッ素原子またはケイ素原子を含有する層であることを特徴とする前記1に記載の光学用フィルム。

【0012】5. 防眩層の表面が凹凸の構造になっていることを特徴とする前記1に記載の光学用フィルム。

【0013】6. 防眩層が光重合性樹脂に微粒子を含有させ硬化させたものであることを特徴とする前記1に記載の光学用フィルム。

【0014】7. 易接着層がポリビニルアルコールからなる偏光子に接着する層であることを特徴とする前記1～6のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【0015】8. 易接着層が親水性セルロース誘導体、ポリビニルアルコール誘導体、天然高分子化合物、親水性ポリエステル化合物または親水性ポリビニル誘導体から選ばれる親水性高分子化合物であることを特徴とする前記1～7のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【0016】9. 易接着層が基材から順にカルボキシル基を有する高分子化合物を含有する層、次に親水性高分子化合物からなる層で構成されることを特徴とする前記1～8のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【0017】10. フィルムの表面または裏面の動摩擦係数が0.4以下であることを特徴とする前記1～9のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【0018】11. フィルムのどちらかの最表層に平均

粒径が1.0 μm 以下の微粒子が含有されていることを特徴とする前記10に記載の光学用フィルム。

【0019】12. 易接着層に平均粒径が1.0 μm 以下の微粒子が含有されていることを特徴とする前記11に記載の光学用フィルム。

【0020】13. 防眩層または反射防止層の表面臨界張力が $20 \times 10^{-3} \text{N/cm}$ 以下であることを特徴とする前記1～12のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【0021】14. 防眩層または反射防止層が含フッ素有機化合物を含有することを特徴とする前記13に記載の光学用フィルム。

【0022】15. 厚みが60 μm 以下であることを特徴とする前記1～14のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【0023】16. 基材がトリアセチルセルロース類であることを特徴とする前記15に記載の光学用フィルム。

【0024】17. 基材が可塑剤を0.5～20質量%含有していることを特徴とする前記15又は16に記載の光学用フィルム。

【0025】18. 基材がシリカ微粒子を含有することを特徴とする前記15～17のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【0026】19. 基材が低級脂肪酸セルロースエステルであり、かつ-100乃至-10℃に冷却してから0乃至120℃に加温する過程で有機溶媒に溶解し得られた低級脂肪酸セルロースエステル有機溶媒溶解液を、エンドレスベルト上、あるいはドラム上に塗布し製造されたフィルムであることを特徴とする前記15に記載の光学用フィルム。

【0027】20. 基材がPETであることを特徴とする前記1～15のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【0028】21. 23℃、60%RHにおけるカール度が-10以上+10以下であることを特徴とする前記1～20のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【0029】22. 基材の防眩層または反射防止層を有する側と反対側にカールを防止する機能を有する層を設けたことを特徴とする前記21に記載の光学用フィルム。

【0030】23. カールを防止する機能を有する層の塗布液がケトン系の有機溶媒を含有することを特徴とする前記22に記載の光学用フィルム。

【0031】24. ヘイズ値が3%以上であることを特徴とする前記22に記載の光学用フィルム。

【0032】25. 550nmにおける透過率が90%以上であることを特徴とする前記24に記載の光学用フィルム。

【0033】26. 23℃、60%RHにおける易接着

層の水の接触角が50度以下であることを特徴とする前記1～25のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【0034】27. 基材のどちらか一方の側に少なくとも防眩層または反射防止層を有し、基材の反対側に易接着層を有し、周波数20Hzにおけるインピーダンスの絶対値が $4 \times 10^5 \Omega$ 以上であることを特徴とする光学用フィルム。

【0035】28. 導電性を有する層を少なくとも1層有することを特徴とする前記27に記載の光学用フィルム。

【0036】29. 導電性を有する層の導電性材料が、Sn、Ti、In、Zn、Al、Si、Mg、Ba、Mo、W、V、Sbを主成分とし、かつその体積抵抗率が $10^7 \Omega / \text{cm}$ (25℃、20%RH)である金属酸化物から選ばれる少なくとも1種の、または複合酸化物であることを特徴とする前記28の光学用フィルム。

【0037】30. 導電層を有する層の導電性材料の主成分がイオン性重合体であることを特徴とする前記28に記載の光学用フィルム。

【0038】31. 表面比抵抗が $1 \times 10^{12} \Omega / \text{cm}^2$ 以下 (23℃20%RH)であることを特徴とする前記27に記載の光学用フィルム。

【0039】32. 導電性を有する層が基材と易接着層の間に位置することを特徴とする前記28～31のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【0040】33. 導電性を有する層が基材と防眩層または反射防止層の間に位置することを特徴とする前記28～31のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【0041】34. 基材がPETであることを特徴とする前記27～33のいずれか1項に記載の光学用フィルム。

【0042】35. 基材のどちらか一方に反射防止層または防眩層を有し、反対側に易接着層を有する光学用フィルムの製造において、巻き取ることなく基材の両面または片面に複数層塗布することを特徴とする光学用フィルムの製造方法。

【0043】36. 易接着層、帯電防止層、ハードコート層のうちいずれか2層以上を巻き取らずに塗布することを特徴とする前記35に記載の光学用フィルムの製造方法。

【0044】37. 屈折率が0.05以上異なる2層以上の反射防止層を巻き取らずに塗布することを特徴とする前記35に記載の光学用フィルムの製造方法。

【0045】38. 基材のどちらか一方に反射防止層または防眩層を有し、反対側に易接着層を有する光学用フィルムにおいて、反射防止層または防眩層に更に保護フィルムを貼合したことを特徴とする光学用フィルム。

【0046】39. 基材のどちらか一方に反射防止層または防眩層を有し、反対側に易接着層を有する光学用フィルムにおいて、反射防止層または防眩層に保護フィルム

を貼合することを特徴する光学用フィルムの製造方法。

【0047】40. 基材のどちらか一方に反射防止層または防眩層を有し、反対側に易接着層を有する光学用フィルムの製造時または製造後に活性エネルギーを付与することを特徴とする光学用フィルムの製造方法。

【0048】41. 光学用フィルムを構成する少なくとも1層を $50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以上のUV光の照射により硬化させることを特徴とする前記40に記載の光学用フィルムの製造方法。

【0049】42. 光学用フィルムを構成する少なくとも1層を酸素濃度が0.5%以下、 $50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以上のUV光の照射により硬化させることを特徴とする前記41の光学用フィルムの製造方法。

【0050】43. 光学用フィルムを構成する少なくとも1層にプラズマを照射することを特徴とする前記40に記載の光学用フィルムの製造方法。

【0051】44. 反射防止層または防眩層を構成する少なくとも1層において塗布、乾燥後に70℃以上の温度で、30秒以上加熱することを特徴とする前記40に記載の光学用フィルムの製造方法。

【0052】45. 基材のどちらか一方に反射防止層または防眩層を有する光学用フィルムにおいて、塗布、乾燥、巻き取り後、巻きの状態で40℃以上の環境温度で30分以上エージングすることを特徴とする光学用フィルムの製造方法。

【0053】46. 反射防止層の低屈折率層がシリカゾルまたはアルコキシシランまたはその誘導体の加水分解物を含有する塗布液を塗布してなる SiO_2 を含有する層であることを特徴とする前記45に記載の光学用フィルムの製造方法。

【0054】47. 基材がPETベースであることを特徴とする前記35～37及び39～46のいずれか1項に記載の光学用フィルムの製造方法。

【0055】前面板としては通常、塗布またはスパッタリング等で形成した反射防止層または防眩層付の光学用フィルムが用いられている。

【0056】反射防止層としては、通常 SiO_2 や TiO_2 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 等の屈折率の異なる金属酸化物の皮膜や有機高分子皮膜等を3～4層積層して構成されるのが普通であるが、単層で屈折率が1.25以下の低屈折率皮膜でもよい。

【0057】しかしながら、好ましい反射防止フィルムは多層の反射防止層からなる。反射防止フィルムは、透明基材上に、必要に応じてハードコート層を有し、その上に屈折率、膜厚、層の数、層順等反射防止層の目的とする光学特性を基に幾つかの層が積層されて出来ている。

【0058】本発明の光学用フィルムにおいては、透明なベース基材の観察者側の面に反射防止層または防眩

層、ハードコート層、導電性層等を設け、ベース基材の観察者側の面とは反対側の面には、該ディスプレイ用の偏光子等の表面にこれを貼合する為の易接着層を有している。

【0059】反射防止層の構成としては、単層、多層の各種知られているが、多層のものとしては高屈折率層、低屈折率層を交互に積層した構造のものが一般的である。

【0060】構成の例としては、透明基材側から高屈折率層／低屈折率層の2層の順のものや、屈折率の異なる3層を、中屈折率層（透明基材あるいはハードコート層よりも屈折率が高く、高屈折率層よりも屈折率の低い層）／高屈折率層／低屈折率層の順に積層されているもの等があり、さらに多くの反射防止層を積層するものも提案されている。なかでも、耐久性、光学特性、コストや生産性などから、ハードコート層を有する基材上に、高屈折率層／中屈折率層／低屈折率層の順に塗布することが好ましい構成である。

【0061】基材面に（中屈折層を設ける場合もある）高屈折率層、空気に向かって低屈折率層を順に積層し、高屈折率層及び低屈折率層の光学膜厚光の波長にたいしある値に設定することにより光学干渉層を作り、反射防止積層体としたものが反射防止層としては特に好ましく、屈折率と膜厚は、分光反射率の測定より計算して算出し得る。

【0062】屈折率の高低はそこに含まれる金属あるいは化合物によってほぼ決まり、例えばTiは高く、Siは低く、Fを含有する化合物は更に低く、このような組み合わせによって屈折率が設定される。

【0063】透明基材上に多層の反射防止層を逐次積層して反射防止層を作製するには、反射防止層のうち少なくとも1層を、高屈折率層としてはチタン、ジルコニウム等の金属アルコキシド及びその加水分解物から選ばれる化合物、活性エネルギー線反応性化合物及び有機溶媒を含有する組成物を塗布し、活性エネルギー線を照射して形成された高屈折率層と、この上に（中屈折層を設ける場合もある）、低屈折物質及び有機溶媒を含有する低屈折率層組成物を塗布し低屈折率塗膜とした後に、活性エネルギーを付与して低屈折率層を形成し反射防止層を形成する。

【0064】これらの各層を有する本発明の光学用フィルムが反射層として十分に機能する為には可視光におけるいずれかの波長の5度正反射の反射率が2%以下となる必要がある。

【0065】本発明の好ましい高屈折率層は、透明基材上の多層ある反射防止層のうち少なくとも1層を、活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシド及びその加水分解物から選ばれる少なくとも一つ、後述する一般式（I）で表される活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物、又、好ましくは該一般式（I）の

化合物を除く活性エネルギー線反応性化合物を含有しており、高屈折率組成物を該透明基体上に塗設後、塗膜に活性エネルギー線を照射して任意の屈折率の高屈折率層を形成するものである。

【0066】本発明の高屈折率層に使用される金属アルコキシド及びその部分加水分解物から選ばれる少なくとも一つの化合物、及び後述する一般式（I）の活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物のいずれの金属は同様なものであり、金属としてはAl、Si、Ti、V、Ni、Cu、Zn、Y、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Sb、Sr、La、Ta、Tl、W、CeおよびNdを挙げることが出来る。後述する一般式（I）の活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物のいずれの金属化合物は、特に紫外線照射により、これら含有する層の屈折率を変化させるのに役立つ。好ましい金属としては、Al、Si、Ti、V、Zn、Y、Zr、In、Sn、Sr、Ta、Tl、WおよびCeであり、特に屈折率を変化させ易い好ましい金属としてはTi、Zr、Tl、In（In-Sn錯体として）、Sr（Sr-TiO₂錯体として）である。Tiの場合、光に反応することは知られているが、Ti化合物を含む層の屈折率を光により変化させることについては知られていない。

【0067】本発明の屈折率を変化させるのに必要な活性エネルギー線量、特に紫外線照射量は、後述の紫外線反応性化合物を反応硬化させる照射量と同程度でよい。又、活性エネルギーとしてプラズマ照射、熱処理等によっても可能である。

【0068】本発明の活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシドとしては、炭素原子数1～10のものがよいが、好ましくは炭素原子数1～4である。また金属アルコキシドの加水分解物はアルコキシド基が加水分解を受けて一金属原子一酸素原子一金属原子一のように反応し、架橋構造を作り、硬化した層を形成する。

【0069】本発明に用いられる活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシドの例として；Alのアルコキシドとしては、Al（O-CH₃）₃、Al（OC₂H₅）₃、Al（O-i-C₃H₇）₃、Al（O-n-C₄H₉）₃；Siの例としては、Si（OCH₃）₄、Si（OC₂H₅）₄、Si（O-i-C₃H₇）₄、Si（O-t-C₄H₉）₄；Tiの例としては、Ti（OC₂H₅）₄、Ti（OC₂H₅）₄、Ti（O-n-C₃H₇）₄、Ti（O-i-C₃H₇）₄、Ti（O-n-C₄H₉）₄、Ti（O-n-C₃H₇）₄の2～10量体、Ti（O-i-C₃H₇）₄の2～10量体、Ti（O-n-C₄H₉）₄の2～10量体、Vの例としては、VO（OC₂H₅）₃；Znの例としては、Zn（OC₂H₅）₂；Yの例としてはY（OC₄H₉）₃；Zrの例としては、Zr（OCH₃）₄、Zr（OC₂H₅）₄、Zr（O-n-C₃H₇）₄、Zr（O-i-C₃H₇）₄、Zr

($O-i-C_4H_9$)₄、 $Zr(O-n-C_4H_9)_4$ の2～10量体； In の例としては、 $In(O-n-C_4H_9)_3$ ； Sn の例としては、 $Sn(O-n-C_4H_9)_4$ 、 Ta の例としては $Ta(OCH_3)_5$ 、 $Ta(O-n-C_3H_7)_5$ 、 $Ta(O-i-C_3H_7)_5$ 、 $Ta(O-n-C_4H_9)_5$ ； W の例としては、 $W(OC_2H_5)_6$ ； Ce の例としては、 $Ce(OC_3H_7)_3$ 等が挙げられる。これらを単独で又は2種以上組み合わせる事が出来る。中でも、 $Ti(O-n-C_3H_7)_4$ 、 $Ti(O-i-C_3H_7)_4$ 、 $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-n-C_3H_7)_4$ の2～10量体、 $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ の2～10量体； $Zr(O-i-C_3H_7)_4$ 、 $Zr(O-n-C_4H_9)_4$ ； $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $Si(O-i-C_3H_7)_4$ が特に好ましい。

【0070】また、本発明においては、上記金属アルコキシドを加水分解（部分または完全加水分解）させて使用してもよく、酸性触媒又は塩基性触媒の存在下に例えば上記の金属アルコキシドを有機溶媒中で加水分解することによって得られる。この酸性触媒としては、例えば硝酸、塩酸等の鉱酸やシュウ酸、酢酸等の有機酸がよく、また塩基性触媒としては、例えばアンモニア等が挙げられる。

【0071】本発明の上記金属アルコキシド化合物を含む層は、金属アルコキシド自身が自己縮合して架橋し網状結合するものである。その反応を促進するために触媒や硬化剤を使用することが出来、それらには、金属キレート化合物、有機カルボン酸塩等の有機金属化合物や、アミノ基を有する有機ケイ素化合物、光酸発生剤等がある。これらの触媒または硬化剤の中で特に好ましいのは、アルミキレート化合物と光による酸発生剤（光酸発生剤）であり、アルミキレート化合物の例としてはエチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリエチルアセトアセテート、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセトネートビスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリエチルアセトネート等であり、他の光酸発生剤の例としてはベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェートやその他のホスホニウム塩やトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロホスフェートの塩等を挙げることが出来る。

【0072】本発明に使用する活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシド及び／またはその加水分解物を含む塗布組成物には、塗布液の保存安定化のために、 β -ジケトンと反応させてキレート化合物を添加することにより、安定な塗布組成物とすることが出来る。この β -ジケトンの具体例として、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-n-プロピル、アセト酢酸-i-プロピル、アセチルアセトン等を挙げることが出来るが、特に安定性の面から好ましいのは、アセト酢酸エチルである。 β -ジケトンは、上記金属アルコキ

シドまたはその加水分解物に対して、モル比として0.5～2の範囲で用いられるが、より好ましい範囲は、0.8～1.2である。

【0073】本発明の高屈折率層に好ましく使用される、前記一般式の化合物を除く、活性エネルギー線反応性化合物は、重合可能なビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、イソプロペニル基、エポキシ基等の重合性基を二つ以上有するもので、活性エネルギー線照射により架橋構造または網目構造を形成するものが好ましい。これらの活性基のうちアクリロイル基、メタクリロイル基またはエポキシ基が重合速度、反応性の点から好ましく、多官能モノマーまたはオリゴマーがより好ましい。

【0074】アクリル基またはメタクリル基を有する上記活性エネルギー線硬化性樹脂としては、紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂、紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂、紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂等を挙げることが出来る。

【0075】紫外線硬化型アクリルウレタン系樹脂は、一般にポリエステルポリオールにイソシアネートモノマー、もしくはプレポリマーを反応させて得られた生成物に更に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（以下アクリレートにはメタクリレートを包含するものとしてアクリレートのみを表示する）、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等の水酸基を有するアクリレート系のモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る（例えば特開昭59-151110号公報）。

【0076】紫外線硬化型ポリエステルアクリレート系樹脂は、一般にポリエステル末端の水酸基やカルボキシル基に2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、アクリル酸のようなモノマーを反応させることによって容易に得ることが出来る（例えば、特開昭59-151112号公報）。

【0077】紫外線硬化型エポキシアクリレート系樹脂は、エポキシ樹脂の末端の水酸基にアクリル酸、アクリル酸クロライド、グリシジルアクリレートのようなモノマーを反応させて得られる。

【0078】紫外線硬化型ポリオールアクリレート系樹脂としては、エチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタエリスリトール等を挙げることが出来る。

【0079】本発明に使用される上記活性エネルギー線

反応性化合物を光重合あるいは光架橋反応を開始させるには、上記活性エネルギー線反応性化合物のみでも開始するが、重合の誘導期が長かったり、重合開始が遅かったりするため、光増感剤や光開始剤を用いることが好ましく、それにより重合を早めることが出来る。これらの光増感剤や光開始剤は公知のものを使用し得る。具体的には、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ミヒラーケトン、 α -アミロキシムエステル、テトラメチルウラムモノサルファイド、チオキサントン等及びこれらの誘導体を挙げることが出来る。

【0080】また、エポキシアクリレート基を有する活性エネルギー線反応性化合物の場合は、 n -ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ- n -ブチルホスフィン等の増感剤を用いることが出来る。この活性エネルギー線反応性化合物に用いられる光反応開始剤または光増感剤は紫外線反応性化合物の100質量部に対して0.1~15質量部で光反応を開始するには十分であり、好ましくは1~10質量部である。この増感剤は近紫外線領域から可視光線領域に吸収極大のあるものが好ましい。

【0081】本発明には活性エネルギー線反応性エポキシ樹脂も好ましく用いられる。活性エネルギー線反応性エポキシ樹脂としては、芳香族エポキシ化合物（多価フェノールのポリグリシジルエーテル）、例えば、水素添加ビスフェノールAまたはビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応物のグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、脂肪族エポキシ樹脂としては、脂肪族多価アルコールまたはそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジルアクリレートやグリシジルメタクリレートのホモポリマー、コポリマーなどがあり、その代表例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ノナプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリセロールテトラグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールのポリグリシジルエーテル、脂環式エポキシ化合物、例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3',4'-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニル

シクロヘキセンジオキサイド、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3',4'-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)ジシクロペンタジエンジオキサイド、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、ジシクロペンタジエンジオキサイド、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ジグリシジルエーテル、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリグリシジルエーテル、ポリグリシジルアクリレート、ポリグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレートまたはグリシジルメタクリレートと他のモノマーとの共重合物、ポリ-2-グリシジルオキシエチルアクリレート、ポリ-2-グリシジルオキシエチルメタクリレート、2-グリシジルオキシエチルアクリレートまたは2-グリシジルオキシエチルメタクリレートと他のモノマーとの共重合物、ビス-2,2-ヒドロキシシクロヘキシルプロパンジグリシジルエーテル等を挙げることが出来、または単独または2種以上組み合わせた付加重合物を挙げることが出来る。本発明は、これらの化合物に限定せず、これらから類推される化合物も含むものである。

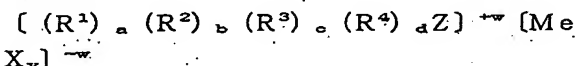
【0082】活性エネルギー線反応性化合物エポキシ樹脂は、エポキシ基を分子内に2つ以上有するもの以外に、モノエポキシサイドも所望の性能に応じて配合して使用することが出来る。

【0083】活性エネルギー線反応性化合物エポキシ樹脂は、ラジカル重合によるのではなく、カチオン重合により重合、架橋構造または網目構造を形成する。ラジカル重合と異なり反応系中の酸素に影響を受けないため好ましい活性エネルギー線反応性樹脂である。

【0084】エチルスルホン酸銀、ポリ硼素酸銀等も好ましく用いることが出来る。有用な活性エネルギー線反応性エポキシ樹脂は、活性エネルギー線照射によりカチオン重合を開始させる物質を放出する化合物を、光重合開始剤または光増感剤により重合する。照射によりカチオン重合させるルイス酸を放出するオニウム塩での複塩の一群が特に好ましい。

【0085】かかる代表的なものは下記一般式(III)で表される化合物である。

一般式(III)



ここで、式中、カチオンはオニウムであり、ZはS、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、ハロゲン(例えばI、Br、Cl)、またはN=N(ジアゾ)であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は同一であっても異なってもよ

い有機の基である。a、b、c、dはそれぞれ0～3の整数であって、 $a+b+c+d$ はZの価数に等しい。Meはハロゲン化物錯体の中心原子である金属または半金属 (metalloid) であり、B、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ga、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Co等である。Xはハロゲンであり、wはハロゲン化錯体イオンの正味の電荷であり、vはハロゲン化錯体イオン中のハロゲン原子の数である。vから中心原子Meの価数を減じたものがwとなる。

【0086】上記一般式の陰イオン $[MeX_v]^{-w}$ の具体例としては、テトラフルオロボレート (BF_4^-)、ヘキサフルオロホスフェート (PF_6^-)、ヘキサフルオロアンチモネート (SbF_6^-)、ヘキサフルオロアルセネート (AsF_6^-)、ヘキサクロロアンチモネート ($SbCl_6^-$) 等を挙げることが出来る。

【0087】更に一般式 $MeX_v(OH)^-$ の陰イオンも用いることが出来る。また、その他の陰イオンとしては過塩素酸イオン (ClO_4^-)、トリフルオロメチル亜硫酸イオン ($CF_3SO_3^-$)、フルオロスルホン酸イオン (FSO_3^-)、トルエンシルホン酸イオン、トリニトロベンゼン酸陰イオン等を挙げることが出来る。

【0088】このようなオニウム塩の中でも特に芳香族オニウム塩をカチオン重合開始剤として使用するのが、特に有効であり、中でも特開昭50-151996号、同50-158680号公報等に記載の芳香族ハロニウム塩、特開昭50-151997号、同52-30899号、同59-55420号、同55-125105号公報等に記載のVIA族芳香族オニウム塩、特開昭56-8428号、同56-149402号、同57-192429号公報等に記載のオキソスルホキソニウム塩、特公昭49-17040号公報等に記載の芳香族ジアゾニウム塩、米国特許第4,139,655号明細書等に記載のチオピリリウム塩等が好ましい。また、アルミニウム錯体や光分解性ケイ素化合物系重合開始剤等を挙げることが出来る。上記カチオン重合開始剤と、ベンゾフェノン、ベンゾインイソプロピルエーテル、チオキサントンなどの光増感剤を併用することが出来る。

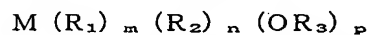
【0089】本発明に有用な活性エネルギー線硬化樹脂組成物において、重合開始剤は、一般的には、活性エネルギー線硬化性エポキシ樹脂 (プレポリマー) 100質量部に対して好ましくは0.1～15質量部、より好ましくは1～10質量部の範囲で添加される。またエポキシ樹脂を上記ウレタンアクリレート型樹脂、ポリエーテルアクリレート型樹脂等とも併用することも出来る。この場合、活性エネルギー線ラジカル重合開始剤と活性エネルギー線カチオン重合開始剤を併用することが好ましい。

【0090】本発明に用いる活性エネルギー線硬化樹脂含有層には、公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂あるい

はゼラチンなどの親水性樹脂等のバインダーを上記活性エネルギー線硬化樹脂に混合して使用することが出来る。これら樹脂にはその分子中に極性基を持っていることが好ましく、極性基としては、 $-COOM$ 、 $-OH$ 、 $-NR_2$ 、 $-NR_3X$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ 、 $-PO_3M_2$ 、 $-OPO_3M$ (ここで、Mは水素原子、アルカリ金属またはアンモニウム基を、Xはアミン塩を形成する酸を、Rは水素原子、アルキル基を表す) 等を挙げることが出来る。

10 【0091】次に本発明の一般式 (I) の活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物について説明する。

【0092】一般式 (I)



ここで、Oは酸素原子、 R_1 は活性エネルギー線反応性基で、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、エポキシ基を有する基を表し、 R_2 は炭素原子数1～4の脂肪族炭化水素基を表し、 R_3 は炭素原子数1～4の脂肪族炭化水素基または水素原子を表し、 $m+n+p=q$ で、qは金属の原子価で、 $q-1 \geq m \geq 1$ 、 $q-1 \geq p \geq 1$ 、 $q-1 \geq n \geq 0$ 、であり、m、n及びpは正の整数を表す。

30 【0093】上記一般式 (I) の活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物の R_1 は、活性エネルギー線反応性基で、不飽和二重結合性の官能基を有しており、上記のうちアクリロイル基、メタクリロイル基またはエポキシ基が反応性の速さから好ましい。また反応する際、酸素の影響を受けないエポキシ基が特に好ましい。 R_3O アルコキシ基は、前述の活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシドと同様に、加水分解を受けながら金属酸化物へと連鎖的に反応する。

【0094】この活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物は上記活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシド化合物とともに加水分解を受けながら相互に反応し、金属酸化物マトリックスの中に組み込まれ、結合し架橋する。

40 【0095】前記活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物は上記活性エネルギー線反応性基を有しない金属アルコキシド化合物とともに加水分解を受けながら相互に反応し、金属酸化物マトリックスの中に組み込まれ、結合し架橋する。

【0096】一方、活性エネルギー線反応性の金属アルコキシド化合物の活性エネルギー線反応性基とこれ以外の活性エネルギー線反応性化合物も、活性エネルギー線により重合し、相互に架橋結合を形成する。

50 【0097】これら両方の架橋結合が相乗効果となってこれらを含む層は非常に高い硬度を持つようになる。これらの架橋構造は、無機酸化物と有機ポリマーが結合し合ったハイブリッドの状態になっていると考えられる。このようなハイブリッドの状態は、金属酸化物と

有機物が混在する状態とは異なり、一体化しているため硬度が高く、相分離が起きにくい。したがって、均質な塗膜が出来やすく、硬度が不足したり、白濁したり、透過率が低下するなどの問題点を解決することが出来る。

【0098】活性エネルギー線反応性基は金属に直接結合していてもよく、酸素原子を介して結合していてもよく、またオキシアルキル基を介していてもよい。

【0099】この活性エネルギー線反応性の金属アルコキシドの具体的例として、ビニルトリメトキシチタン、ビニトリ (β -メトキシ-エトキシ) チタン、ジビ
10 ロキシメトキシチタン、グリシジルオキシエチルトリエトキシチタン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリー
n-プロピルチタン、 γ -メタクリロイルオキシ-n-
プロピルトリー-n-プロピルチタン、ジ (γ -アクリロ
イルオキシ-n-プロピル) ジー-n-プロピルチタン、
アクリロイルオキシジメトキシエチルチタン、ビニルト
リメトキシジルコン、ジビロキシメトキシジルコン、
アクリロイルオキシエチルトリエトキシジルコン、 γ -
アクリロイルオキシ-n-プロピルトリー-n-プロピル
20 ジルコン、 γ -メタクリロイルオキシ-n-プロピルト
リー-n-プロピルジルコン、ジ (γ -アクリロイルオキ
シ-n-プロピル) ジー-n-プロピルジルコン、アクリ
ロイルオキシジメトキシエチルジルコン、ビニルジメト
キシタリウム、ビニルジ (β -メトキシ-エトキシ) タ
リウム、ジビロキシメトキシタリウム、アクリロイル
オキシエチルジエトキシタリウム、 γ -アクリロイルオ
キシ-n-プロピルジ-
30 n-プロピルタリウム、 γ -メ
タクリロイルオキシ-n-プロピルジ-
n-プロピルタ
リウム、ジ (γ -アクリロイルオキシ-n-プロピル)
-n-プロピルタリウム、アクリロイルオキシメトキシ
エチルタリウム、ビニルトリメトキシシラン、ビニトリ
(β -メトキシ-エトキシ) シラン、ジビロキシメ
トキシシラン、 β - (3, 4-エポキシシクロヘキシ
ル) -エチルトリアルコキシシラン、アクリロイルオキ
シエチルトリエトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシ-n-
プロピルトリー-n-プロピルシラン、 γ -メタクリロイル
オキシ-n-プロピルトリー-n-プロピルシラン、ジ
(γ -アクリロイルオキシ-n-プロピル) ジー-n-
プロピルシラン、アクリロイルオキシジメトキシエチルシ
40 ラン等を挙げることが出来る。

【0100】本発明の高屈折率層に使用する、前記一般式 (I) の活性エネルギー線反応性基と好ましく使用される該一般式 (I) を除く活性エネルギー線反応性化合物の反応基に対する活性エネルギー線による光重合の挙動はほとんど変わりなく、前述の一般式 (I) を除く活性エネルギー線化合物の光増感剤や光開始剤などは同様なものが用いられる。

【0101】本発明に使用する活性エネルギー線は、紫外線、電子線、 γ 線等で、化合物を活性させるエネルギー

源であれば制限なく使用出来るが、紫外線、電子線が好ましく、特に取り扱いが簡便で高エネルギーが容易に得られるという点で紫外線が好ましい。紫外線反応性化合物を光重合させる紫外線の光源としては、紫外線を発生する光源であれば何れでも使用出来る。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等を用いることが出来る。また、ArFエキシマレーザ、KrFエキシマレーザ、エキシマランプまたはシン
10 クロトロン放射光等も用いることができる。照射条件はそれぞれのランプによって異なるが、照射光量は50 mJ/m²以上、好ましくは、100 mJ/cm²以上、さらに400 mJ/cm²以上が好ましい。紫外線は、多層の反射防止層を1層ずつ照射してもよいし、積層後照射してもよい。生産性の点から、多層を積層後、紫外線を照射することが好ましい。又この際には酸素濃度が0.5%以下の条件で行うのが効率的であり、硬化速度の点で好ましい。

【0102】又、電子線も同様に使用出来る。電子線としては、コックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50
~1000 keV、好ましくは100~300 keVのエネルギーを有する電子線を挙げることが出来る。

【0103】又、プラズマ処理も同様に使用できる。プラズマ処理を連続的に行うものが好ましく、これらの装置の例としては例えば、特願平11-143206号に記載のものが挙げられる。プラズマ処理の時間等は条件により異なるので一概にはいえないが、プラズマ処理の条件にはプラズマ処理ガス条件 (ガス種、ガス濃度、ガス封入条件、圧力等)、電界強度、放電条件等がある。これらは適宜コントロールすることができる。

【0104】一般的に処理用ガスとしては、水素、酸素、窒素、二酸化炭素、フッ素含有化合物ガス等の反応性ガスが効果的である。

【0105】またプラズマ発生法では、真空プラズマ放電処理に於いては、その雰囲気を6.6~2.7×10⁻³ Paの範囲に保つように、上記反応ガスを導入する必要がある。処理速度を増加させる為には、対向電極になるべく高圧側で高出力条件を採用するのが好ましいが、電界強度を上げ過ぎると基材にダメージを与えることになる場合がある。

【0106】大気圧近傍でプラズマ放電を行う場合には、ヘリウムやアルゴン等の不活性ガスが必要であり、上記反応ガスとの割合も60%以上と不活性ガスの割合を多くしないと電極間に安定な放電が発生しない。ここでも反応ガスの割合をなるべく多くし、高出力条件を採用するのが処理速度を増加させる為には好ましいが同様に電界強度を上げ過ぎると基材にダメージを与えることになる。

【0107】しかし上記大気圧近傍でも対向電極間にパルス化された電界を印加しプラズマを発生させる場合には、上記不活性ガスは必ずしも必要なく、反応ガス濃度を増加させることができる。これにより反応速度は大きく増加させることが可能になる。

【0108】この時のパルス波形は例えば図1に示す例が挙げられる。図1において、縦軸はパルス電圧、横軸は時間を表す。しかしながら、本発明におけるパルス電圧波形は、ここで挙げた波形に限定されず、例えば特開平10-130851号公報の図1(a)～(d)に記載されたパルス波形であってもよい。しかしながら、パルスの立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われる。特に、パルスの立ち上がり時間及び立ち下がり時間が40 ns～100 μ sであることが好ましい。40 ns未満では現実的でなく、100 μ sを超えると放電状態がアークに移行しやすく不安定なものとなる。より好ましくは50 ns～5 μ sである。なお、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧変化が連続して正である時間、立ち下がり時間とは、電圧変化が連続して負である時間を指すものとする。さらに、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。このような変調は高速連続表面処理を行うのに適している。

【0109】パルス電界の周波数は、1 kHz～100 kHzであることが好ましい。1 kHz未満であると処理に時間がかかりすぎ、100 kHzを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。また、ひとつのパルス電界が印加される時間は、1 μ s～1000 μ sであることが好ましい。1 μ s未満であると放電が不安定なものとなり、1000 μ sを超えるとアーク放電に移行しやすくなる。より好ましくは、3 μ s～200 μ sである。上記ひとつのパルス電界が印加される時間とは、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電界における、ひとつのパルスの連続するON時間を言う。

【0110】対向電極に印加する電圧の大きさは適宜決められるが、電極に印加した際に電界強度が1～100 kV/cmとなる範囲にすることが好ましい。1 kV/cm未満であると処理に時間がかかりすぎ、100 kV/cmを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。又、大きい程処理速度は増加するが上げ過ぎると基材にダメージを与えるのは同様である。また、直流が重畳されたパルス電界を印加してもよい。

【0111】本発明においては、表面処理に供されるシート状基材は、対向電極間の空間を連続的に走行させるように処理容器内に導入され、排出される。上記シート状基材の導入及び排出は、公知の方法により行うことができる。

【0112】以下、具体的な処理装置について説明する。図2は減圧においてプラズマ放電処理を連続的に行う処理装置の概略図である。

【0113】図2に示すように、連続搬送される長尺状の支持体1を真空中、連続的にプラズマ処理するための装置は、対向する平板電極3、4を有し、シート状支持体1の入口2Aと出口2Bを有する間仕切られた処理室2及び予備減圧室10、11、12、更に該電極に電界を印加するための電源5等によって構成されている。

【0114】この一對の電極3、4のうち一方の電極3に電源5が接続され、他方の電極はアース6により接地されており、一對の電極3、4間に電界を印加できるように構成されている。

【0115】またガス導入口16より処理ガスを導入し、ガス排出口17より排気ポンプで処理室内を真空中に排気する。

【0116】図に示した例では、処理室2に隣接して支持体の入り口側に予備減圧室10及び11が設けられている。支持体の出口側にも処理室2に隣接して予備減圧室12が設けられている。またこれらの間仕切りは、ニップロール7、8により行われる。

【0117】予備減圧室を設ける場合、図に示したように、支持体1の入口側に二つ、出口側に一つを設ける態様であっても良いが、特に、これに限定はされず、支持体1の出入口側に1つずつ設ける態様、あるいは入口側に2つ以上、出口側に2つ以上設ける態様であっても良い。

【0118】いずれの態様であっても、処理ガス導入時に処理室内の気圧が6.6～2.7×10⁻³ Paの範囲に維持できればよい。

【0119】これらの方法に於いては、減圧下の処理室2に導入する処理ガスとしては、窒素(N₂)ガス、水素(H₂)ガス、酸素(O₂)ガス、二酸化炭素(CO₂)ガス、アンモニア(NH₃)ガス、フッ素含有化合物ガス、水蒸気その他、アルゴン等の不活性ガスなどを用いることができる。

【0120】本発明で使用する溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、ジエチルセロソルブ、ジエチルカルビトール等のグリコールエーテル類；N-メチルピロリドン、ジメチルフォルムアミド、水等が挙げられ、それらを単独または2種以上混合して使用する事が出来る。中でも、ケトン類、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のカルボニル基を有する溶媒と、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール等の炭素数4以下のアルコールを併用すると、紫外線照射量等の活性エネルギーの量を低減でき、生産性を向上することができる。

め特に好ましい。

【0121】又、活性エネルギー線の他にも活性エネルギーを付与するものとして熱処理が挙げられる。熱処理としては、70℃以上で30秒以上10分、より好ましくは30秒以上5分加熱することが好ましい。

【0122】更に、上記の高屈折率層の上に、低屈折率物質及び有機溶剤を含む低屈折率層組成物を塗設して反射防層を作製する。又、これらの組成物には高屈折率層のところで挙げられた活性エネルギー線反応性化合物を用いてもよい。

【0123】最表層としての低屈折率層には該層の屈折率を低下させる為に下記のフッ素原子或いは珪素原子を含有する低屈折率物質が含有されている。

【0124】低屈折率物質としては、フッ素含有樹脂、リケートオリゴマーから形成される化合物、及びS₁O₂ナフと反応性有機ケイ素化合物から形成される化合物から選ばれる少なくとも1つの化合物であり、特に特開平7-126552号、同7-188582号、同8-48935号、同8-100136号、同9-220791号、同9-272169号公報等に記載されている化合物が好ましく用いられる。

【0125】本発明に好ましく使用し得るフッ素含有樹脂としては、フッ素含有不飽和エチレン性単量体成分を主として含有する重合物及びフッ素含有エポキシ化合物を挙げることが出来る。

【0126】フッ素含有不飽和エチレン性単量体としては、含フッ素アルケン、含フッ素アクリル酸エステル、含フッ素メタクリル酸エステル、含フッ素ビニルエステル、含フッ素ビニルエーテル等を挙げることが出来、例えば、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、トリフルオロプロピレン、ヘプタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン、2-プロモ-3, 3-トリフルオロエチレン、3-プロモ-3, 3-ジフルオロエチレン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ノナフルオロ-1-ヘキセン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロ-1-オクテン、4-エトキシ-1, 1, 1-トリフルオロ-3-ブテン-2-オン、ペンタデカフルオロオクチルアクリレート、テトラフルオロ-3-（ヘプタフルオロプロボキシ）プロピルアクリレート、テトラフルオロ-3-（ペンタフルオロエトキシ）プロピルアクリレート、テトラフルオロ-3-トリフルオロメトキシプロピルアクリレート、ウンデカフルオロヘキシルアクリレート、ノナフルオロベンチルアクリレート、オクタフルオロベンチルアクリレート、ペンタフルオロプロピルアクリレート、2-ヘプタフルオロブトキシエチルアクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブトキシアクリレート、トリフルオロエチルアクリレート、2-（1, 1, 2, 2-テトラフルオ

ロエトキシ）エチルアクリレート、トリフルオロイソプロピルメタクリレート、（2, 2, 2-トリフルオロ-1-メチル）エチルメタクリレート、2-トリフルオロエトキシエチルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルアクリレート、3-トリフルオロメチル-4, 4, 4-トリフルオロブチルアクリレート、1-メチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアクリレート、1-メチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロベンチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-トリデカフルオロヘプチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ペンタデカフルオロオクチルアクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ノナデカフルオロデシルアクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチルアクリレート（以上のアクリレートはメタクリレートあるいはα-フルオロアクリレートであってもよい）、ビニルトリフルオロアセテート、ビニル-2, 2-トリフルオロプロピオネート、ビニル-3, 3, 3, 2-ヘプタブチレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルビニルエーテル、1-（トリフルオロメチル）エチルアセテート、アリルトリフルオロアセテート、アリル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル、アリル-1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピルエーテル、エチル-4, 4, 4-トリフルオロクロトネート、イソプロピル-2, 2, 2-トリフルオロエチルマレート、イソプロピル-2, 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルマレート、イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルマレート、イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナプロピルベンチルマレート、イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5,

6, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシルフマレート、イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-トリデカフルオロヘプチルフマレート、イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ペンタデカフルオロオクチルフマレート、イソプロピル-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクチルフマレート、イソプロピル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ノナデカフルオロデシルフマレート、イソプロピル-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシルフマレート、イソプロピル-2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルフマレート、イソプロピル-3-トリフルオロメチル-4,

4-4-トリフルオロブチルフマレート、イソプロピル-1-メチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルフマレート、イソプロピル-1-メチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロオクチルフマレート、tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンチルフフルオロプロピルヘマレート、tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルフマレート、tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンチルフマレート、tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシルフマレート、tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-トリデカフルオロヘプチルフマレート、tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ペンタデカフルオロオクチルフマレート、tert-ブチル-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクチルフマレート、tert-ブチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ノナデカフルオロデシルフマレート、tert-ブチル-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデシルフマレート、tert-ブチル-2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピルフマレート、tert-ブチル-3-トリフルオロメチル-4, 4, 4-トリフルオロブチルフマレート、tert-ブチル-1-メチル-2, 2, 3, 3, 3-ペンチルフフルオロプロピルヘマレート、tert-ブチル-1-メチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルフマレート等の含フッ素不飽和エチレン性単量体を挙げる事が出来るが、これらに限定されない。また、共重合相手の単量体はフッ素を含有しても、含有していなくとも何れでもよい。

【0127】上記フッ素含有単量体と共重合し得る単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、

酢酸ビニル、ビニルエチルエーテル、ビニルエチルケトン、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、メチル- α -フルオロアクリレート、エチル- α -フルオロアクリレート、プロピル- α -フルオロアクリレート、ブチル- α -フルオロアクリレート、シクロヘキシル- α -フルオロアクリレート、ヘキシル- α -フルオロアクリレート、ベンジル- α -フルオロアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、 α -フルオロアクリル酸、スチレン、スチレンスルホン酸等を共重合させてもよいが、これらに限定されない。

【0128】上記フッ素含有エチレン性不飽和単量体の単独の樹脂の屈折率は、ほぼ1.33~1.42の範囲にあり、また共重合し得るフッ素を含有しない単量体の単独樹脂リマーの屈折率は、1.44以上で、これらを任意の割合で共重合して目的の屈折率のフッ素含有樹脂として用いることが出来、また、本発明のフッ素含有樹脂とフッ素を含まない樹脂とを任意の割合で混合して目的の屈折率のものとして使用してもよいが、本発明の低屈折率物質のフッ素含有量は、50質量%以上であることが好ましく、ものによって異なるが、特に好ましくは60~90質量%である。フッ素含有重合体の場合は、フッ素含有率がこのような範囲にあると有機溶媒に対して良好な溶解性を有することで、加工し易いばかりでなく、下の基体や層に対する接着性が優れ、高い透明性と低い屈折率の層を得ることが出来る。

【0129】本発明に使用する含フッ素の、アルケン、アクリレート、ビニルエステルあるいはビニルエーテル等を重合させる重合開始剤は、通常のラジカル重合開始剤を用いることが出来る。重合開始剤の具体的な例として、アゾビスイソプロクロニトリル、アゾビスシクロヘキサニカルボニトリル、アゾビスバレロニトリル等のアゾ系ラジカル重合開始剤、過酸化ベンゾイル、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンパーオキシド、ジアシルパーオキシド等の有機過酸化物系ラジカル重合開始剤、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の無機系ラジカル重合開始剤、過酸化水素-硫酸第1鉄アンモニウム、過硫酸アンモニウム-メタ亜硫酸ナトリウム等のレドックス系重合開始剤等の各種ラジカル重合開始剤等を挙げる事が出来る、これらを用いて溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合または放射線重合等の公知のラジカル重合をすることが出来る。この際、反応温度は10~100℃、反応時間は1~100時間であることが好ましい。このようにして得られるフッ素含有樹脂の数平均分子量は1000~30000であることが望ましい。

【0130】本発明のフッ素含有樹脂としてのフッ素含有エポキシ樹脂は、例えば下記のようなエポキシ化合物

を常法で反応させることによって得ることが出来る。

【0131】本発明のフッ素含有エポキシ化合物としては、2-フルオロアルキル-1, 2-ジオールのジグリシジルエーテルとして例えば、4, 4, 4-トリフルオロ-1, 2-ブタンジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロ-1, 2-ペンタンジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ヘキサフルオロ-1, 2-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロ-1, 2-ヘプタンジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ウンデカフルオロ-1, 2-オクタンジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-トリデカフルオロ-1, 2-ノナンジオールジグリシジルエーテル、5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-トリデカフルオロ-1, 2-デカンジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 11-ヘプタデカフルオロ-1, 2-ウンデカンジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 12-ノナデカフルオロ-1, 2-ドデカンジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 13-エイコサフルオロ-1, 2-トリデカンジオールジグリシジルエーテル、4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 14, 14, 14-トリコサフルオロ-1, 2-テトラデカンジオールジグリシジルエーテル、5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 12-ヘプタデカフルオロ-1, 2-テトラデカンジオールジグリシジルエーテル、4-トリフルオロメチル-5, 5-トリフルオロ-1, 2-ヘプタンジオールジグリシジルエーテル、5-トリフルオロメチル-6, 6, 6-トリフルオロ-1, 2-オクタンジオールジグリシジルエーテル、6-トリフルオロメチル-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-オクチルフルオロ-1, 2-ノナンジオールジグリシジルエーテル、8-トリフルオロメチル-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-ドデカフルオロ-1, 2-ノナンジオールジグリシジルエーテル、10-トリフルオロメチル-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 11-ヘキサデカフルオロ-1, 2-ドデカンジオールジグリシジルエーテル、12-トリフルオロメチル-4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 13, 13, 13-エイコサフルオロ-1, 2-テトラデカンジオールジグリシジルエーテル、3-ペル

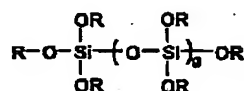
フルオロシクロペンチル-1, 2-プロパンジオールジグリシジルエーテル、3-ペルフルオロシクロヘキシル-1, 2-プロパンジオールジグリシジルエーテル、ペルフルオロシクロヘプチル-1, 2-プロパンジオールジグリシジルエーテル、ペルフルオロシクロオクチル-1, 2-プロパンジオールジグリシジルエーテル；含フッ素アルカン末端ジオールジグリシジルエーテルとしては例えば、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、等を挙げることが出来るが、これらに限定されない。これらの他にフッ素を含有しないエポキシ化合物を屈折率があまり上がらない程度に少量使用してもよい。ここで使用するフッ素含有エポキシ化合物の構造には制限ないが、屈折率を高めるようなベンゼン核を有するエポキシ化合物や脂環式のエポキシ化合物の使用は少ない方がよい。

【0132】別の好ましい低屈折率物質は、シリケートオリゴマーから形成される化合物である。シリケートオリゴマーから形成される化合物として、下記一般式(I)で示されるシリケートオリゴマーから形成される化合物である。

【0133】

【化1】

一般式(II)



【0134】ここで、gは1~20の整数、Rは水素、または炭素原子数の1~4のアルキル基、炭素原子数1~10のフッ素含有アルキル基、炭素原子数3~6のシクロアルキル基、炭素原子数3~6のフッ素含有シグロアルキル基、またはフェニル基であって、それぞれのRが同一の基であっても、異なった基であってもよい。

【0135】上記一般式(II)で示されるシリケートオリゴマーから形成される化合物に使用するシリケートオリゴマーとしては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロピオキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン、テトラ-2, 2, 2-トリフルオロエトキシシラン、テトラ-2-フルオロエトキシシラン、テトラ-2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロピオキシシラン、テトラ-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピオキシシラン、テトラ-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロピオキシシラン、テトラ-1, 3-ジフルオロ-2-プロピオキシシラン、テトラ-2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブトキシシラン、テトラ-2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-ブトキシシラン、テトラシクロヘキシルオキシ

シランまたはテトラフェノキシシラン等を挙げることが出来、これらを加水分解することによりシリケートオリゴマーが得られる。

【0136】上記の如くテトラアルコキシシランに触媒、水を添加して得られる加水分解物に溶媒を配合し、次いで硬化触媒と水を添加する等の方法により硬化した加水分解物が得られる。かかる溶媒としては、メタノール、エタノールを1種または2種使用するのが安価であること、及び得られる皮膜の特性が優れ硬度が良好であることから好ましい。イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、オクタノール等も用いることが出来るが、得られた皮膜の硬度が低くなる傾向にある。溶媒量は部分加水分解物100質量部に対して50~400質量部、好ましくは100~250質量部である。

【0137】硬化触媒としては、酸、アルカリ、有機金属、金属アルコキシド等を挙げることが出来るが、酸、特に酢酸、マレイン酸、シュウ酸、フマル酸等が好ましく用いられる。添加量は部分加水分解物100質量部に対して1~10質量部、好ましくは1~5質量部がよい。また、水添加量については部分加水分解物が理論上100%加水分解し得る量以上の量であればよく、100~300%相当量、好ましくは100~200%相当量を添加するのがよい。更に、本発明では、かかる熟成工程により、テトラアルコキシシランの加水分解、縮合による架橋が充分に進み、得られた皮膜の特性が優れたものとなる。熟成は、オリゴマー液を放置すればよく、放置する時間は、上述の架橋が所望の膜特性を得るのに充分な程度進行するのに充分な時間であり、具体的には用いる触媒の種類にもよるが、塩酸では室温で1時間以上、マレイン酸では数時間以上、特に好ましくは8時間~1週間程度で充分であり、通常3日前後である。熟成を要する時間はまた周囲の温度にも影響を与え、極寒地では20℃付近まで加熱する手段をとった方がよいこともある。一般に高温では熟成が早く進むが100℃以上に加熱するとゲル化が起こるので、せいぜい50~60℃までの加熱が適切である。また、これらのシリケートオリゴマーについては、上記の他に、例えばエポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、カルボキシル基等の官能基を有する有機化合物（モノマー、オリゴマー、ポリマー）等により変性した変性物であっても差し支えなく、単独または上記シリケートオリゴマーと併用することも可能である。

【0138】このようにして、上記一般式(II)で示されるシリケートオリゴマーが得られるが、シリケートオリゴマー中の SiO_2 含有量は1~100%、好ましくは10~99%であることが望まれる。このような SiO_2 含有量が1%未満では耐久性の向上が見られなくなり、本発明の効果を発揮しない。

【0139】これらのシリケートオリゴマーからケイ素層を形成させる方法については特に制限されないが、例

えばシリケートオリゴマーを光学フィルムの光学性能を阻害しない溶媒、例えばアルコール（メタノール、エタノール、イソプロパノール等）、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ、メチルグリコールアセテート、メトキシブチルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチレンクロライド、トルエン、キシレン、ミネラムスピリット、クレゾール、キシレノール、フフラール等で、これらでシリケートオリゴマーを希釈し、バーコーター、ロールコーター、グラビアコーター、リバースコーター、リップコーター等、公知の方法により基材に塗設、加熱処理すればよい。

【0140】更に別の好ましい低屈折率物質は、 SiO_2 ゾルと反応性有機ケイ素化合物から形成される化合物であって、 SiO_2 ゾルと反応性有機ケイ素化合物とを含むゾル液を用い、 SiO_2 ゲル膜として低屈折率層が形成されるものである。 SiO_2 ゾルは、ケイ素アルコキシドを塗布に適した有機溶媒に溶解し、一定量の水を添加して加水分解を行って調製される。 SiO_2 ゾルの形成に使用するケイ素アルコキシドの好ましい例を下記一般式(IV)に示す。

【0141】一般式(IV)

$(\text{R}')_x \text{Si}(\text{OR}'')_s$

ここで、 R' 、 R'' は炭素原子数1~10のアルキル基を表し、それぞれ同一であっても異なってもよい。 $r+s$ は4であり、 r 及び s はそれぞれ整数である。具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロピオキシシラン、テトラ-*n*-プロピオキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*sec*-ブトキシシラン、テトラ-*t*-ブトキシシラン、テトラペンタエトキシシラン、テトラペンタイソプロピオキシシラン、テトラペンター-*n*-プロピオキシシラン、テトラペンター-*n*-ブトキシシラン、テトラペンター-*sec*-ブトキシシラン、テトラペンター-*t*-ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロピオキシシラン、メチルトリブトキシシラン、ジメチルジメキメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルプロピオキシシラン、ジメチルブトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0142】上記アルキルケイ素アルコキシドまたはケイ素アルコキシドを適当な溶媒中に溶解しすることにより SiO_2 ゾルとすることが出来る。使用する溶媒としては、例えばメチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、等のアルコール、ケトン、エステル類、ハロゲン化炭化水素、トルエン、キシレン、等の芳香族炭化水素、あるいはこれらの混合物が

挙げられる。アルキルケイ素アルコキシドまたはケイ素アルコキシドを、それらが100%加水分解及び縮合したとして生じる SiO_2 換算で、濃度を0.1質量%以上、好ましくは0.1~10質量%になるように上記溶媒中に溶解する。 SiO_2 ゾルの濃度が0.1質量%未満であると形成されるゾル膜が所望の特性が十分に発揮出来ず、一方、10質量%を超えると透明均質膜の形成が困難となる。また、本発明においては、以上の固形分以内であるならば、有機物や無機物バインダーを併用することも可能である。

【0143】この溶液に加水分解に必要な量以上の水を加え、15~35℃、好ましくは22~28℃の温度で、0.5~10時間、好ましくは2~5時間攪拌を行う。上記加水分解においては、触媒を用いることが好ましく、これらの触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸または酢酸等の酸が好ましい。これらの酸を約0.001~40.0mol/l、好ましくは0.005~10.0mol/l程度の水溶液として加え、該水溶液中の水分を加水分解用の水分とすることが出来る。

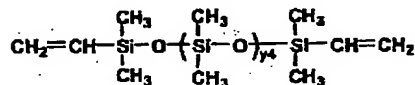
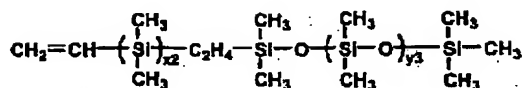
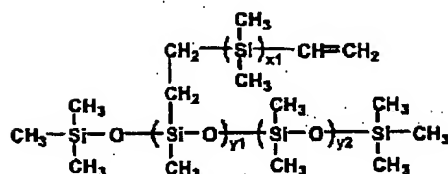
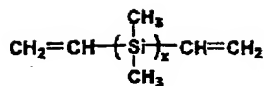
【0144】本発明においては、上記 SiO_2 ゾルに有機反応性ケイ素化合物またはその部分加水分解物を添加して得られる化合物を低屈折率物質として用いるもので

あるが、 SiO_2 ゾルだけ塗布した場合には、非常に膜が弱く、ひび割れし易く、 SiO_2 皮膜を固定するものが必要である。本発明においては、反応性有機ケイ素化合物を併用することによって、 SiO_2 とも架橋によって結合され強い膜を形成し、得られた SiO_2 ゾルは、無色透明な液体であり、ポットライフが約1ヶ月の安定な溶液である。 SiO_2 ゾルは、基材に対して濡れ性がよく、塗布性に優れている。

【0145】反応性有機ケイ素化合物は、前記の反応性有機ケイ素化合物の他に、熱または電離放射線によって反応架橋する複数の基（活性エネルギー線反応性基）、例えば重合性二重結合基、を有する分子量3000以下の有機反応性化合物が好ましいものである。このような反応性有機ケイ素化合物は、片末端ビニル官能性ポリシラン、両末端ビニル官能性ポリシラン、片末端ビニル官能ポリシロキサン、両末端ビニル官能ポリシロキサン、あるいはこれらの化合物を反応させたビニル官能性ポリシラン、またはビニル官能性ポリシロキサン等下記の化合物、

20 【0146】

【化2】



ここでx, x1, x2, y1, y2, y3, y4は重合度(付加数)で1~100である。

【0147】その他、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシ-エトキシ)シラン、ジビニロキシメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリアルコキシシラン、アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、γ-アクリロイルオキシ-n-プロピルトリ-n-プロピルシラン、γ-メタクリロイルオキシ-n-プロピルトリ-n-プロピルシラン、ジ(γ-アクリロイルオキシ-n-プロピル)ジ-n-プロピルシラン、アクリロイルオキシジメトキシエチルシラン等を挙げることが出来る。

【0148】以上の如き反応性有機ケイ素化合物は、前記SiO₂ゾル(固形分)100質量部あたり約0.1~50質量部の割合で使用することが出来ることが好ましい。

【0149】上記ゾル溶液には、各種の添加剤を添加することが出来る。添加剤としては、製膜を促進する硬化剤が用いられ、これらの硬化剤としては、酢酸ナトリウム、酢酸リチウム等の有機酸金属塩の酢酸、ギ酸等の有機酸溶液が挙げられる。該有機溶媒溶液の濃度は約0.01~0.1質量%程度であり、ゾル溶液に対する添加

量は、ゾル溶液中に存在するSiO₂100質量部に対して上記有機酸塩として約0.1~1質量部程度の範囲が好ましい。

【0150】更に、最終的に得られるゲル膜は、反射防止フィルムの低屈折率層として使用するが、その屈折率の調整する必要がある場合もある。例えば、屈折率を下げるためにフッ素系有機ケイ素化合物、屈折率を高めるために有機ケイ素化合物、屈折率を更に高めるために珪素系有機化合物を添加することが出来る。具体的には、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラプロピオキシシラン、テトラブトキシシラン、アルキルトリアルコキシシラン、コルコート40(コルコート社製)、MS51(三菱化学社製)、スノーテックス(日産化学社製)、等の有機ケイ素化合物、ザフロンFC-110、220、250(東亜合成化学社製)、セクラルコートA-402B(セントラル硝子社製)、~~テトラフルオロオキシシラン~~、~~トリメトキシシラン~~、~~トリブトキシシラン~~、~~トリブチルオキシシラン~~等のフッ素系化合物、硼酸トリエチル、硼酸トリメチル、硼酸トリプロピル、硼酸トリブチル等の硼

酸系化合物が挙げられる。これらの添加剤は、ゾルの調製時に加えてもよいし、ゾルの形成後に加えてもよい。これらの添加剤を用いることにより、アルキルケイ素アルコキシドまたはケイ素アルコキシドの加水分解時、あるいはその後にシラノール基と反応して、更に均一に反応して更に均一で透明なゾル溶液が得られ、且つ形成されるゲル膜の屈折率をある程度の範囲で変化させることが出来る。

【0151】次に、上記フッ素含有樹脂、シリケートオリゴマーから形成される化合物、及び SiO_2 ゾルと反応性有機ケイ素化合物から形成される化合物から選ばれる少なくとも一つの低屈折率物質を含有する低屈折率層（前記本発明の高屈折率層の上に設けられている）には前記高屈折率層のところで挙げられた活性エネルギー線反応性化合物が添加されていてもよい。そのうち好ましく用いられるのはエポキシ系活性エネルギー線反応性化合物である。

【0152】本発明に用いられるエポキシ系活性エネルギー線反応性化合物は、分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物で、前記と同様の活性エネルギー線照射によりカチオン重合を開始物質として放出することが可能な化合物である。

【0153】本発明に有用なエポキシ系活性エネルギー線反応性化合物としては、

(イ) ビスフェノールAのグリシジルエーテル（この化合物はエピクロルヒドリンとビスフェノールAとの反応により得られ、重合度の異なる混合物として得られる）；

(ロ) ビスフェノールA等のフェノール性OHを2個有する化合物に、エピクロルヒドリン、エチレンオキサイド及び／またはプロピレンオキサイドを反応させ末端にグリシジルエーテル基を有する化合物；

(ハ) 4, 4'-メチレンビスフェノールのグリシジルエーテル；

(ニ) ノボラック樹脂あるいはレゾール樹脂のフェノールフォルムアルデヒド樹脂のエポキシ化合物；

(ホ) 脂環式エポキシドを有する化合物。例えば、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)オキサレート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3, 4-エポキシ-6-シクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルピメレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-1-メチルシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-1-メチルシクロヘキシルメチル-シクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシ-6'-メチル-1'-シクロヘキサンカルボキシ

レート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5', 5'-スビロー-3", 4"-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン；

(ヘ) 2塩基酸のジグリシジルエーテル、例えば、ジグリシジルオキサレート、ジグリシジリアジペート、ジグリシジルトetraヒドロフタレート、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、ジグリシジルフタレート；

(ト) グリコールのジグリシジルエーテル、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、コポリ(エチレングリコール-プロピレングリコール)ジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル；

(チ) ポリマー酸のグリシジルエステル、例えば、ポリアクリル酸ポリグリシジルエステル、ポリエステルジグリシジルエステル；

(リ) 多価アルコールのグリシジルエーテル、例えば、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、グルコーストリグリシジルエーテル；

(ヌ) 2-フルオロアルキル-1, 2-ジオールのジグリシジルエーテルとしては、前記低屈折率物質のフッ素含有樹脂のフッ素含有エポキシ化合物に挙げた化合物例と同様のもの；

(ル) 含フッ素アルカン末端ジオールグリシジルエーテルとしては、上記低屈折率物質のフッ素含有樹脂のフッ素含有エポキシ化合物に挙げた化合物例と同様のものを挙げる事が出来る。上記エポキシ化合物の分子量は、平均分子量として2000以下で、好ましくは1000以下である。

【0154】エポキシ系活性エネルギー線反応性化合物をカチオン重合させる光重合開始剤または光増感剤は、活性エネルギー線照射によりカチオン重合開始物質を放出することが可能な化合物であり、特に好ましくは、照射によりカチオン重合開始能のあるルイス酸を放出するオニウム塩の一群の複塩である。これらについては、前記一般式(III)と同様であるので、ここでは省略する。

【0155】これらの活性エネルギー線反応性化合物は前記高屈折率層のところで述べられたようなものと同様の紫外線や、電子線等の活性エネルギー線、又はプラズマ処理、或いは熱エネルギーの付与により硬化されることも同様である。

【0156】以上のようにして反射防止層を形成する。本発明は、又防眩層を基材上に有している。防眩層は表

面に凹凸を有する構造をもたせることにより、防眩層表面において光を散乱させる事により防眩機能発現させる為、微粒子物質を層中に含有した構成をとっている。

【0157】これらの層として好ましい構成は以下に示される様なものである。これは膜厚0.5 μ m以上5.0 μ m以下であって、平均粒径が当該膜厚の1.1から2倍の酸化珪素粒子と平均粒径0.005 μ m以上0.1 μ m以下の酸化珪素微粒子を例えばジアセチルセルロースのようなバインダー中含有する層であって、これによって防眩機能を発揮することができる。

【0158】「平均粒径0.25 μ m以上10 μ m以下の粒子」とは、偏光板用保護フィルムの外側最表面に存在させることによって、これを用いた液晶画面の表面の防眩機能を発揮するものをいい、平均粒径0.25 μ m以上10 μ m以下のものをいう。

【0159】この「粒子」としては、無機粒子及び有機粒子が挙げられる。本発明に使用することのできる無機粒子としては酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化錫、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、硫酸カルシウム等が挙げられる。

【0160】有機粒子としては、ポリ(メタ)アクリレート系樹脂、シリコン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アクリルスチレン系樹脂、ベンゾグアナミン系樹脂、メラミン系樹脂、更にポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリ弗化エチレン系樹脂等が使用できる。

【0161】これらのうちでも、本発明の目的の一つである防眩性を達成するには、シリカなどの酸化珪素が特に好ましく用いられる。ここで好ましく用いられる酸化珪素粒子は、合成非晶質シリカのなかでも湿式法によって作られる超微粉含水珪酸が光沢度を下げる効果が大きく好ましい。湿式法とは珪酸ソーダと鉱酸及び塩類を水溶液中で反応させる方法で、例えば富士シリシア化学(株)製のサイリシアや日本シリカ(株)製のNip sil Eなどがある。

【0162】防眩層は、また、バインダーとして活性線硬化性樹脂を用いるのが特に好ましく、塗布後活性線照射により前記酸化珪素粒子や酸化珪素微粒子含有活性線硬化樹脂層を形成させる。偏光板表面の機械的強度を増すことができるという点においてはバインダーとして活性線硬化性樹脂を用いた防眩層とするのがより好ましい。

【0163】本発明で用いることのできる活性線硬化性樹脂とは紫外線や電子線のような活性線照射により架橋反応などを経て硬化する樹脂をいう。

【0164】活性線硬化性樹脂としては紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂などが代表的具体例として挙げられるが、紫外線や電子線以外の活性線照射によって硬化

する樹脂であってもよい。紫外線硬化性樹脂の例としては紫外線硬化性ポリエステルアクリレート系樹脂、紫外線硬化性アクリルウレタン系樹脂、紫外線硬化性アクリル酸エステル系樹脂、紫外線硬化性メタクリル酸エステル系樹脂、紫外線硬化性ポリエステルアクリレート系樹脂及び紫外線硬化性ポリオールアクリレート系樹脂などが挙げられる。

【0165】本発明に用いることのできる紫外線硬化性ポリオールアクリレート系樹脂としてはトリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタエリスリトール等の光重合モノマーオリゴマーである。これらのポリオールアクリレート系樹脂は高架橋性で硬化性が高い、硬度が高い、硬化収縮が小さい、又低臭気性で低毒性であり安全性も比較的高いのが特徴である。

【0166】上記の紫外線硬化性ポリオールアクリレート系樹脂には、その効果を損なわない範囲で他の紫外線硬化性樹脂、例えば紫外線硬化性エポキシ系樹脂を含有して使用してもよい。アクリレート系樹脂は厚膜塗布した硬化塗膜は、硬化収縮によりカーリングが強くなり、取り扱い作業上支障をきたす場合がある。エポキシ系樹脂はアクリレート系樹脂と比べて一般に硬化収縮が小さく硬化塗膜のカーリングも小さい。ここで言う紫外線硬化性エポキシ系樹脂とはエポキシ基を分子内に2個以上含む化合物で、カチオン重合開始剤を含有し、紫外線を照射することにより架橋反応するエポキシ樹脂である。

【0167】本発明に用いることのできる電子線硬化性樹脂の例としては、好ましくは、アクリレート系の官能基を有するもの、例えば、比較的低分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエーテル樹脂などが挙げられる。

【0168】本発明の効果を顕著に、また簡易に発揮するためには、紫外線硬化性樹脂を用いることが好ましい。

【0169】本発明に係る活性線硬化性樹脂の硬化は、電子線または紫外線のような活性線照射によって硬化することができる。例えば、電子線硬化の場合にはコックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50~1000keV、好ましくは100~300keVのエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線硬化の場合には超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発す

る紫外線等が利用できる。

【0170】膜厚は0.5 μ m以上5.0 μ m以下、0.5 μ m以上5.0 μ m以下であることが好ましい。また、このうち、特に2.0 μ m以上4.0 μ m以下の場合が好ましい。

【0171】又、これら、本発明の反射防止層又は防眩層とその基材の反対側に易接着層を有する光学用フィルムの各構成層の硬化に用いられる活性輻射線の代わりに、活性エネルギーを与える手段としてプラズマ処理、熱などの方法も好ましい。プラズマ処理としては前述したような特願平11-143206号に記載の方法が好ましく用いることが出来、図2に示したような処理装置が同様に用いられる。

【0172】又、活性エネルギーを付与する熱処理としては、反射防止層又は防眩層の塗布乾燥後に熱処理することも有効である。70℃以上で30秒以上10分、より好ましくは30秒以上5分加熱することが好ましい。

【0173】これらの防眩層を設けることにより、ヘイズ値の劣化や、可視光の透過率が低下することがないことが必要であり、光学用フィルムとしては、ヘイズ値が3%以上であることが必要とされる。又、その時の透過率は550nmにおける透過率で90%以上であることが必要である。

【0174】次に本発明の表面層は、臨界表面張力が 20×10^{-6} N/cm以下であることを特徴とする。臨界表面張力が 20×10^{-6} N/cmより大きい場合は、表面層に付着した汚れが取れにくくなる。含フッ素系のフッ素材料が汚れ防止の点において好ましい。

【0175】含フッ素材料としては、有機溶剤に溶解し、その取り扱いが容易であるフッ化ビニリデン系共重合体や、フルオロオレフィン/炭化水素オレフィン共重合体、含フッ素エポキシ樹脂、含フッ素エポキシアクリレート、含フッ素シリコン、含フッ素アルコキシラン、さらに、TEFRON AF1600（デュボン社製、 $n=1.30$ ）、CYTOP（旭硝子（株）社製、 $n=1.34$ ）、17FM（三菱レーヨン（株）社製、屈折率 $n=1.35$ ）、オプスターJN-7212（日本合成ゴム（株）社製、 $n=1.40$ ）、LR201（日産化学工業（株）社製、 $n=1.38$ ）等を挙げることができる。これらは単独でも複数組み合わせ使用することも可能である。

【0176】また、2-（パーフルオロデシル）エチルメタクリレート、2-（パーフロロ-7-メチルオクチル）エチルメタクリレート、3-（パーフロロ-7-メチルオクチル）-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-（パーフロロ-9-メチルデシル）エチルメタクリレート、3-（パーフロロ-8-メチルデシル）2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の含フッ素メタクリレート、3-パーフロロオクチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-（パーフルオロデシル）エチ

ルアクリレート、2-（パーフルオロ-9-メチルデシル）エチルアクリレート等の含フッ素アクリレート、3-パーフルオロデシル1, 2-エポキシプロパン、3-（パーフロロ-9-メチルデシル）-1, 2-エポキシプロパン等のエポキサイド、エポキシアクリレート等の放射線硬化型の含フッ素モノマー、オリゴマー、プレポリマー等を挙げることができる。これらは単独もしくは複数種類混合して使用することも可能である。

【0177】本発明の光学用フィルムは一般に静電気が起き易いこと、例えば、静電気障害により生じる液晶表示装置の誤作動等を防止するために、帯電防止層が設けられることが好ましい。本発明の導電性層は、特開平06-123806号、同09-203810号記載の導電性層が好ましく用いることができる。例えば、導電性微粒子（酸化スズ、アルミナゾルなど）、導電性ポリマー（特に4級カチオン系のポリマー）を用いた系が好ましい。

【0178】帯電防止層を設けることにより透明樹脂フィルムの取扱の際に、この樹脂フィルムが帯電するのを防ぐ機能を付与することが出来る。具体的には、イオン導電性物質や導電性微粒子を含有する層を設けることによって行う。

【0179】ここでイオン導電性物質とは電気伝導性を示し、電気を運ぶ担体であるイオンを含有する物質のことであるが、例としてはイオン性高分子化合物を挙げることができる。

【0180】イオン性高分子化合物としては、特公昭49-23828号、同49-23827号、同47-28937号にみられるようなアニオン性高分子化合物；特公昭55-734号、特開昭50-54672号、特公昭59-14735号、同57-18175号、同57-18176号、同57-56059号などにみられるような、主鎖中に解離基をもつアイオネン型ポリマー；特公昭53-13223号、同57-15376号、特公昭53-45231号、同55-145783号、同55-65950号、同55-67746号、同57-11342号、同57-19735号、特公昭58-56858号、特開昭61-27853、同62-9346号にみられるような、側鎖中にカチオン性解離基をもつカチオン性ペンダント型ポリマー；等を挙げることができる。

【0181】また、導電性微粒子の例としては導電性を有する金属酸化物が挙げられる。金属酸化物の例としては、Sn、Ti、In、Zn、Al、Si、Mg、Ba、Mo、W、V、Sbを主成分とし、かつその体積抵抗率が $10^7 \Omega/\text{cm}$ （25℃、20%RH）である金属酸化物から選ばれる少なくとも1種の、またはこれらの金属の複合酸化物であり、特にZnO、TiO₂及びSnO₂が好ましい。異種原子を含む例としては、例えばZnOに対してはAl、In等の添加、TiO₂に対

してはNb、Ta等の添加、又SnO₂に対しては、Sb、Nb、ハロゲン元素等の添加が効果的である。これら異種原子の添加量は0.01mol%~25mol%の範囲が好ましいが、0.1mol%~15mol%の範囲が特に好ましい。

【0182】また、これらの導電性を有する金属酸化物粉体の体積抵抗率は10⁷Ωcm特に10⁵Ωcm以下であって、1次粒子径が100Å以上0.2μm以下で、高次構造の長径が300Å以上6μm以下である特定の構造を有する粉体を導電層に体積分率で0.01%以上

【0183】これらの導電性層は反射防止層或いは防眩層と、基材の間、又、基材の反対側の易接着層の基材との間に塗設されるのが好ましい。

【0184】ハードコート層としては、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート等の多官能アクリレートを熱硬化、または電離放射線により硬化させて形成することができる。例えば、多官能アクリレートとしては大日精化工業株式会社製ハードコート樹脂PET-D31を用い、これをバーコーターにより、ドライ厚み6μmに塗布し、これに電子線を150kVで4Mrad照射して樹脂層を硬化させる等の方法によりハードコート層を得ることができる。尚、ここでは、「ハード性能を有する」或いは「ハードコート」とは、JISK5400で示される鉛筆硬度試験で、H以上の硬度を示すものをいう。

【0185】本発明で用いるハードコート層は、低反射性フィルムを得る為の光学設計上から屈折率が1.45~1.65の範囲にあることが好ましい。またハードコート層の膜厚は2.0~15.0μmの範囲にあることが好ましい。これは2.0μmに満たない膜厚では十分な耐久性、耐衝撃性が得られず、15.0μmを越える膜厚では屈曲性もしくは生産における経済性等に問題が生じるためである。

【0186】又、反射防止フィルムのベースとなる透明プラスチックフィルムとしてはトリアセチルセルロース等の酢酸エステル系フィルム、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム等が用いられる。

【0187】本発明の光学用フィルムの各層は透明樹脂フィルムに担持されており、この透明樹脂フィルムは光の透過性があり、強靱性のあるものであればいずれでもよく、例えば酢酸セルロース系樹脂フィルム、ポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ノルボルネン系樹脂フィルム、ポリアリレート系フィルム及びポリスルホン系フィルムなどが挙げられる。これらのうちでも特に、従来用いられている三酢酸セルロースのような酢酸セルロース系樹脂フィルムや、二軸延伸ポリエステルが透明性、耐久性に優れている点で好適に用いられる。耐久性及び機械的強度の点で優れるポリカーボネート系フィルムも好ましい。その厚みは、通常は50μ

m~1000μm程度のものが好適に用いられる。

【0188】本発明で好ましく用いることのできる酢酸セルロース系樹脂フィルムとしては公知のものを使用することができる。例えば、酢酸セルロースの酢化度は54~62.5%が好ましく、58~62.5%がより好ましい。また重量平均分子量は70,000~120,000が好ましく、80,000~100,000がより好ましい。

【0189】上記酢酸セルロースは酢酸だけでなく、上記酢化度を満足する限り、一部プロピオン酸、酪酸等の脂肪酸でエステル化されていてもよく、また、総量で上記酢化度を満足する限りプロピオン酸セルロース、酪酸セルロース等のセルロースエステル類を含んでいてもよい。

【0190】又、これら低級脂肪酸セルロースエステルのうち-10.0乃至-1.0℃に冷却してから0乃至12.0℃に加温する過程で有機溶媒に溶解し得られた低級脂肪酸セルロースエステル有機溶媒溶解液を、エンドレスベルト上、あるいはドラム上に塗布(キャスト)することにより製造されたフィルムも好ましい。

【0191】これら基材の厚みは、視認性等の観点からは前面版としてうすい方が好ましく、基材及び前記の種々の光学的機能層を含んだ光学用フィルム全体としての厚みは60μm以下のものが好ましく、更に好ましくは30~60μmである。基材としては従って、55μm以下、好ましくは50μm以下である。

【0192】偏光板用保護フィルムを構成する酢酸セルロースフィルムには、一般に可塑剤が含有されている。可塑剤の例としてはトリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート等のリン酸エステル類、ジエチルフタレート、ジメチルフタレート等のフタル酸エステルを挙げることができる。これらの可塑剤を0.5~20質量%含有していてもよい。又、これらの酢酸セルロースフィルム基材がシリカ微粒子を含有していてもよい。

【0193】又、紫外線吸収剤を添加しても良い。用いられる紫外線吸収剤としては、サリチル酸エステル系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、ヒドロキシベンゾエート系、シアノアクリレート系などが挙げられる。また、特開平2-58571号公報にあるような、紫外線吸収性能を有する化合物をエポキシ化合物などの接着性成分と反応させた反応生成物と、イソシアネートあるいはアミノ樹脂の少なくとも一つの混合物なども用いることができる。

【0194】カール防止加工とは、これを施した面を内側にして丸まろうとする機能を付与するものであるが、この加工を施すことによって、透明樹脂フィルムの片面に何らかの表面加工を施したり、両面に異なる程度・種類の表面加工を施した際に、その面を内側にしてカールしようとするのを防止する働きをするものである。

【0195】カール防止層は基材の防眩層または反射防止層を有する側と反対側に設ける態様或いは、例えば透明樹脂フィルムの片面に易接着層を本発明の作製方法で塗設し、また逆面にカール防止加工を本発明の作製方法で塗設するような態様が挙げられる。カール防止加工の具体的方法としては、溶剤塗布によるもの、透明樹脂層を塗設するもの等が挙げられる。溶剤塗布による方法とは、具体的には偏光板用保護フィルムとして用いる透明樹脂フィルムを溶解させる溶剤又は膨潤させる溶剤を含む組成物を塗布することによって行われる。トリアセチルセルロース系の基材の場合、これらのカールを防止する機能を有する層の塗布液は従ってケトン系、エステル系の有機溶剤を含有するものが好ましい。好ましいケトン系の有機溶媒の例としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、乳酸エチル、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、イソホロン、エチル-n-ブチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジエチルケトン、ジ-n-プロピルケトン、メチルシクロヘキサノン、メチル-n-ブチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、メチル-n-ヘプチルケトン等、好ましいエステル系の有機溶剤の例としては酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル等が挙げられる。しかしながら、用いる溶剤としては溶解させる溶剤及び／又は膨潤させる溶剤の混合物の他、さらに溶解させない溶剤を含む場合もあり、これらを透明樹脂フィルムのカール度合や樹脂の種類によって適宜の割合で混合した組成物及び塗布量を用いて行う。この他にも、クリアハード加工や帯電防止加工を施してもカール防止機能を発揮する。

【0196】本発明の光学用フィルムにおいては、基材の防眩層または反射防止層を有する側と反対側にカールを防止する機能を有する層を設けることが好ましい。

【0197】又、こうして製造された光学用フィルムは23℃、60％RHにおけるカール度が-10以上+10以下であることが望ましい。

【0198】カール度の測定は、以下の方法で行われる。当該フィルム試料を80℃90％RH環境下で48時間放置後、該フィルムを幅手方向50mm、長手方向2mmに切断する。さらに、そのフィルム小片を23℃±2℃55％RH環境下で24時間調湿し、曲率スケールを用いて該フィルムのカール値を測定する。

【0199】カール値は $1/R$ で表され、Rは曲率半径で単位はmを用いる。カール値については、フィルムの変形が少ないものが好ましく、変形方向は、+方向でも、-方向でもかまわない。すなわち、カール値の絶対値が小さければ良く、具体的には、該フィルムのカール値の絶対値が10より大きいと、該フィルムを用いて偏光板等を作製した場合、高温高湿下（例えば、80℃90％RHで48時間放置する）での反り等の変形が大き

くなり使用に耐えない。該フィルムのカール値が10以下であれば、該フィルムを用いて偏光板等を作製した場合、高温高湿下（例えば、80℃90％RHで48時間放置する）でも反りなどの変形が小さく使用することができる。

【0200】これらのカール防止層その他の層の塗設にもかかわらず、本発明の光学用フィルムはヘイズ値が3％以上であり、かつ、550nmにおける透過率が90％以上であることが好ましい。

【0201】又、これらの細表面層は、易接着層の偏光子への貼合や、又、反射防止層面を保護層フィルム面に貼り付けたりして使用するため、ある程度の親水性を有している必要があり特に、易接着層の23℃、60％RHにおける水の接触角は50度以下であることが好ましい。

【0202】本発明に係る光学用フィルムは、クリアハード加工、アンチリフレクション加工及び帯電防止加工及び防眩層等以外にも他の表面加工が施されていてもよい。例えば、ブロッキング防止加工、などが施されていてもよい。好ましい具体的態様においては、透明樹脂フィルムの片面に帯電防止層、クリアハードコート層、反射防止層及び又は防眩層を設け、反対面に易接着加工を施した態様であり更にカール防止加工を施した態様などが挙げられる。

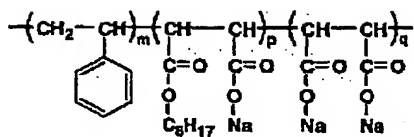
【0203】本発明の光学用フィルムにおいて、反射防止層又は防眩層等とは反対側の基材面に設けられる偏光子に接着する為の易接着層とは、偏光板用保護フィルムとその隣接層、代表的には偏光膜とを接着し易くする機能を付与する層のことをいう。

【0204】本発明にて好ましく用いられる易接着層の例としては、-COOM（Mは水素原子またはカチオンを表す。）基を有する高分子化合物を含有する層を含むものであり、更に好ましい態様はフィルム基材側に-COOM基を有する高分子化合物を含有する層を設け、それに隣接させて偏光膜側に親水性高分子化合物を主たる成分として含む層を設けたものである。ここでいう-COOM基を有する高分子化合物としては例えば-COOM基を有するスチレン-マレイン酸共重合体や-COOM基を有する酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸-無水マレイン酸共重合体などであり、特に-COOM基を有する酢酸ビニル-マレイン酸共重合体を用いると好ましい。このような高分子化合物を単独で又は2種以上併用して用い、好ましい重量平均分子量としては500～500,000程度のものであると良い。以下に-COOM基を有する高分子化合物の特に好ましい例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0205】

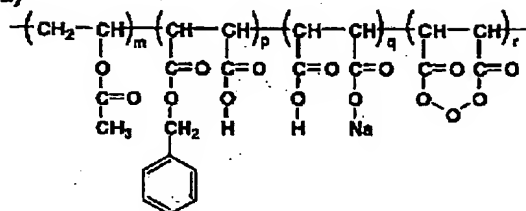
【化3】

(1-1)



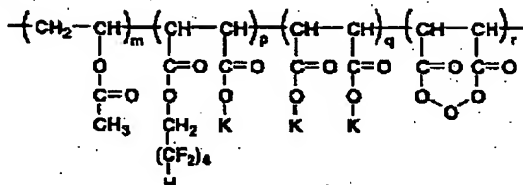
(m=45, p=35, q=20)

(1-2)



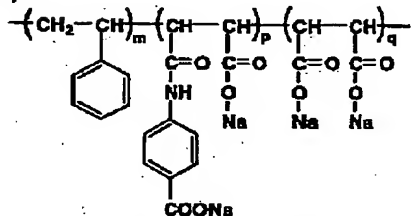
(m=50, p=35, q=10, r=5)

(1-3)



(m=40, p=35, q=20, r=5)

(1-4)

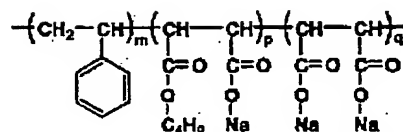


(m=50, p=7, q=43)

【0206】

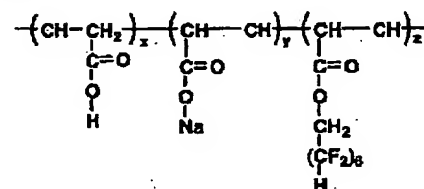
【化4】

(1-5)



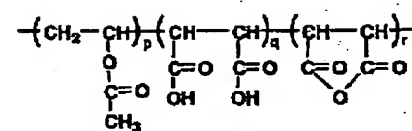
(m=50, p=2, q=48)

(1-6)



(x=10, y=60, z=30)

(1-7)



(p=50, q=25, r=25)

【0207】また親水性高分子化合物としては好ましくは、親水性セルロース誘導体（例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシセルロース等）、ポリビニルアルコール誘導体（例えば、ポリビニルアルコール、酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアセタール、ポリビニルホルマール、ポリビニルベンザール等）、天然高分子化合物（例えば、ゼラチン、カゼイン、アラビアゴム等）、親水性ポリエステル誘導体（例えば、部分的にスルホン化されたポリエチレンテレフタレート等）、親水性ポリビニル誘導体（例えば、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリビニルインダゾール、ポリビニルピラゾール等）が挙げられ、単独あるいは2種以上併用して用いられる。

【0208】本発明にはブロッキング防止加工も適用することができ、透明樹脂フィルムの取扱易さを付与するのに役立つ。例えば、製膜した透明樹脂フィルムをロール状に巻取る際の巻乱れを防いだり、生じた巻乱れの修復を容易にする等の機能を付与するものである。

【0209】これらの易接着層には接着の際の密着性をよくし貼合後に欠陥が生じないようにするために粗面化するのが効果がある。又、本発明の光学用フィルムにおいて反射防止層或いは防眩層の更にうえに保護膜フィルムを貼りつける場合等には、最表層が粗面化されていることが好ましい。この為に、最表層には平均粒径が1.0 μm以下の微粒子が添加されていることが好ましい。

用いられる微粒子としては前記防眩層において挙げられ

た無機有機の微粒子が使用できる。このものの中より、
1. $0\mu\text{m}$ 以下の粒子を選択して用いればよい。これらの微粒子としては、好ましくはシリカなどの酸化珪素、例えば富士シリシア化学(株)製のサイリシアや日本シリカ(株)製のNipsil Eなどがある。

【0210】これらの層を塗設した本発明の光学用フィルムは、偏光子の表面が親水性であるため、親水性を有している必要があり、親水性の尺度として水の接触角を測定したとき、水の接触角は、 55 度以下であり、好ましくは 53 度以下で、さらに好ましくは 50 度以下である。

【0211】公知のように材料の導電性は、陽イオン、陰イオンもしくは、電子、正孔など粒子中に存在する電荷担体により発現する。主な電荷担体がイオンのとき固体電解質となり、電荷担体が電子の場合は、半導体となる。

【0212】インピーダンスは、一般には次の公知の式で表される。材料の導電性があがれば、抵抗の項を含むインピーダンス Z の絶対値は減少する。

$$|Z| = [R^2 + (1/\omega C)^2]^{1/2}$$

但し、 Z :インピーダンス

R :抵抗

C :静電容量

ω : $2\pi f$

f :周波数

フィルム材料のインピーダンス測定に関しては、電子部品の誘電率測定に用いる一般のインピーダンス測定装置を用いることができるが、好ましくは周波数 1Hz 以上の測定が可能なインピーダンス測定装置と、フィルム測定用電極を組み合わせた装置である。例えば、横河・ヒューレット・パッカード社製(以下YHP社製)プレシジョンLCRメーターHP4284AとHP16451Bの組み合わせである。他の装置を用いる場合には、電極部分の補正を行う必要がある。本発明達成の為には、フィルム材料のインピーダンスを正しく測定する必要があるため、補正不可能の装置を用いた場合には、好ましい結果が得られない。この装置の組み合わせでさらに 20Hz におけるインピーダンスの絶対値を求める一例を詳細に記すが、フィルム材料の正確な周波数 20Hz のインピーダンスの絶対値が測定できるならば、本発明では測定方法を制限しない。

【0214】平行な平面で構成される二電極とガード電極を有するHP16451Bの接続されたプレシジョンLCRメーターHP4284Aを用い、 23°C 20% RH雰囲気下で、空隙法によりフィルム材料のインピーダンスの絶対値を計測する。空隙法の測定に関しては、HP16451Bの取り扱い説明書に記載された電極非接触法に従う。サンプルの大きさについては、電極平面よりも大きければ特に制限は無いが、主電極の直径が 3.8cm の場合には、大きさ $6\text{cm}\times 6\text{cm}$ から $5\text{cm}\times$

5cm の正方形サンプルが好ましい。サンプルの直流電流を用いて測定された表面比抵抗の大きさが、表裏で等しければ、どちらの面を上方にしてもよいが、表裏で等しくなければ、表面比抵抗の値が低い面を上方に向け、平行な平面で構成される二電極間にサンプルを設置し交流電圧をかけながら空隙法で計測する。

【0215】計測された好ましい範囲は、面積が 11 から 12cm^2 の電極を用いて測定した周波数 20Hz におけるインピーダンスの絶対値は $4\times 10^5\Omega$ 以上であり、好ましくは $4\times 10^5\Omega$ 以上 $1\times 10^{20}\Omega$ 以下、さらに好ましくは $5\times 10^5\Omega$ 以上 $1\times 10^{14}\Omega$ 以下である。

【0216】又、フィルム材料の表面比抵抗が $1\times 10^{12}\Omega/\text{cm}$ 以下(23°C 20% RH)であり、好ましくは $5\times 10^{11}\Omega/\text{cm}$ 以下(23°C 20% RH)である。

【0217】(表面比抵抗値の測定)現像前の試料を 23°C 、 20% RHにて 24 時間調湿し、試料のバック面を川口電機株式会社製テラオームメーターモデルVE-30を用いて測定できる。

【0218】基材のどちらか一方に反射防止層または防眩層を有する光学用フィルムの製造においては、反射防止層やその他の層にエネルギー線(光、熱など)を照射することにより物性、光学特性を向上させることができる。

【0219】これら光学フィルム各層の密着性やフィルムの寸法安定性を向上させたりなどの目的でエージングを行なうことができる。エージングとは、フィルムを一定または可変の温度、湿度の条件下で一定時間保存することをいう。通常、エージング処理せずに加熱処理ゾーンの温度を上げるか、加熱処理ゾーンを通過する時間を延長することが行われているが、加熱処理ゾーンの温度を上げると加熱ムラによる部分的な硬化不良や基材が温度で変形するなどの問題が生じてしまう。また加熱処理ゾーンの通過時間を延長すると、生産速度が遅くなり製造コストが上昇したり、加熱処理ゾーン延長の為の改造が必要となる。

【0220】本発明においては、巻の状態すなわちフィルムがロール状に巻きとられた状態において 40°C 以上の温度でエージングすることにより部分的な硬化不良を起こさず、基材の変形を起こさずに光学用フィルムが得られることを見出された。又、巻の状態で包装加工してもよく、包装材料は、ポリエチレン、ポリエステル、ポリプロピレン、ナイロン、ポリスチレン、紙、各種不織布等が挙げられる。

【0221】エージングする温度は、 40°C 以上 150°C 以下が好ましく、 50°C 以上 120°C 以下が特に好ましい。さらに温度は変化させても良く、例えば、高温から低温などに变化させることができる。エージングの湿度条件はそれぞれの目的に応じて選択すれば良いが、 2

0%RH~80%RHが好ましく、40%RH~60%RHが特に好ましい。これら湿度条件も自由に變化させることができる。エージングする時間についても目的に応じて選択すれば良く、30分以上数ヶ月以内が好ましい。特に好ましくは1時間以上1ヶ月以内である。

【0222】又、本発明の光学用フィルムは、製造時、その塗布や巻き取り工程、塗布後のエージング工程等において良好なブロッキング防止特性をもたせるため、動摩擦係数は、0.4以下好ましくは0.35以下である。これらは前記構成や表面の粗面化や、フッ素化合物の添加により、達成される。

【0223】本発明の光学用フィルムの取り扱いにおいて、カット後の重ね合わせ保存しておく場合又、偏光子への貼合工程や、その後の取り扱い等による、表面の損傷を防止するために、保護層フィルムを反射防止層又は防眩層の表面に貼りつけることが有効である。これにより例えば表面の損傷を受けやすい偏光子への貼りつけ工程における本発明の光学用フィルムの取り扱い時には、保護膜用のフィルムを貼りつけておき、使用時には取り外すというような使い方により表面の損傷を更に低減することが出来る。この様な保護フィルムを本発明の光学用フィルムに貼り合わせたものも本発明の好ましい1形態である。

【0224】この様な保護フィルムとして、例えば特開平7-26223号、同9-113726号に記載のものが挙げられる。

【0225】このような本発明の光学用フィルムに用いる保護フィルムとしては、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスチレン系フィルム、ポリアミドフィルム、ポリウレタンフィルム、軟質ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、合成ゴム系フィルムなどが用いられ、これらのフィルムは無延伸フィルムであっても延伸フィルムであってもよく、また単層フィルムであっても複層フィルムであってもよい。

【0226】保護フィルムの内面側には、軽度の粘着性を有する貼着性層が設けられる。貼着性層を設けたときは、その上から剥離シートを被覆するのが通常である。

【0227】これらの保護フィルムにおいてはさらに外面が弱剥離面に形成されるのが好ましい。その弱剥離面に後の工程においてセロハン粘着テープを貼着したうえで一緒に表面保護フィルムを剥離除去すればよい。剥離をスムーズに行うには、セロハン粘着テープによる剥離強度が50~400g/24mm(好ましくは100~350g/24mm)であることが好ましい。少なすぎると、後の工程においてセロハン粘着テープによる表面保護フィルムの剥離除去を円滑に行うことができず、一方剥離強度が強すぎるときは、光学用フィルムを積み重ねたとき、他の光学用フィルム面に付着するおそれがあ

る。

【0228】なお上記の剥離強度の測定は、保護フィルムの弱剥離面に巾24mmのセロハン粘着テープ(ニチバン株式会社製の文具用の「セロテープ」)を指で押しつけて貼り、引張試験機を用いて30cm/minの速度で180°方向に引っ張ったときの強度である。

【0229】保護フィルムの外面を弱剥離面に形成するためには、長鎖アルキル基またはフロロアルキル基を有するポリマーを主剤とする剥離処理剤のような過度の剥離性を示さない処理面を与えることのできる剥離処理剤、たとえば、水酸基含有ポリマーの長鎖アルキルカーバメート、水酸基含有ポリマーのパーフロロアルキルカーバメート、パーフロロアルキルアクリレートの共重合体、長鎖アルキルアクリレートの共重合体、長鎖アルキルビニルエステルの共重合体、長鎖アルキルアクリルアミドの共重合体、長鎖アルキルアリルエステルの共重合体などを主剤とする剥離処理剤を、保護フィルムの外面となる面にコーティングする方法が好適に採用される。

【0230】光学用フィルムが静電気によりくっつくのを防止するため、弱剥離面は帯電防止性を有することが望ましい。

【0231】すなわち、帯電防止性を有する弱剥離面の形成を、剥離処理剤と帯電防止剤との混合物からなる処理剤のコーティング、または、帯電防止剤によるコーティング層の上からの剥離処理剤によるコーティングにより行う。

【0232】これらに用いる帯電防止剤としては、通常の導電性物質を用いることができる。

【0233】これらの表面保護フィルムを用いれば、光学用フィルムに貼着したとき、光学用のフィルムの表面を保護でき、しかも後の工程におけるセロハン粘着テープによる表面保護フィルムの剥離除去を円滑に行うことができる。また表面保護フィルムの外面が弱剥離性だけでなく帯電防止性も有するようにすれば、光学用フィルムを積み重ね他場合等、互いにくっつくようなトラブルを生じない。

【0234】この様な形態での光学用フィルムも本発明の光学用フィルムの一形態である。本発明の光学用フィルムの製造する際の反射防止層、或いは防眩層組成物等の塗布は単独又は有機溶剤に固形分濃度10~95質量%となるように希釈してグラビアコーター、スピシナーコーター、ワイヤーバコーター、押し出しコーター、リバースコーター等公知の方法で塗布し、乾燥後、紫外線、プラズマ処理、加熱処理等の活性エネルギーへの暴露により硬化されるものである。この時の乾燥膜厚は任意ではあるが、0.1~30μm位が適当である。好ましくは0.5μm~15μmである。

【0235】基材のどちらか一方に反射防止層または防眩層を有し、反対側に易接着層を有する光学用フィルム

の製造において、巻き取ることなく基材の両面または片面に複数層塗布することが生産上は効率がよく好ましい。

【0236】中でも、易接着層、帯電防止層、ハードコート層のうちいずれか2層以上は巻き取らずに塗布することが、効率的であり、製造方法としては好ましいものである。又、強固な膜を形成し各層間の膜付き等にもよい結果をもたらす。又、光反射防止層として機能する屈折率が異なる2つ以上の層、即ち屈折率が0.05以上異なる、好ましくは0.15以上異なる、さらに好ましくは0.2以上異なる2層以上の反射防止層を巻き取らずに塗布することは、やはり生産効率上も、強固な膜を形成する上でもさらに光干渉層としての膜厚の制御上も好ましい光学用フィルムの製造方法である。

【0237】この様に複数の層の中幾つかを同時に重層することで生産性、又、得られた膜の強度、安定した性能が得られる点で有利である。

【0238】又これら本発明の基材のどちらか一方に反射防止層または防眩層を有し、反対側に易接着層を有する光学用フィルムにおいては、反射防止層または防眩層に更に保護フィルムを貼合し光学用フィルムとし、保護層膜としての機能を併せ持った形態で使用することも本*

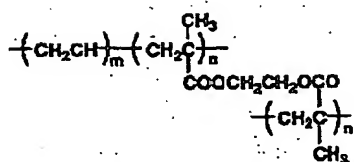
(導電性塗布組成物)

ポリメチルメタクリレート	0.5g
化-1の化合物	0.5g
プロピレングリコールメチルエーテル	65ml
メチルエチルケトン (MEK)	20ml
MeOH	10ml
乳酸エチル	5ml
(ハードコート塗布組成物)	
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体	20.0g
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体	7.5g
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上の成分	7.5g
ジエトキシベンゾフェノン (UV開始剤)	0.5g
アエロジルR-972 (日本アエロジル (株) 製)	0.5g
メチルエチルケトン	38ml
プロピレングリコールメチルエーテル	38ml

【0242】

【化5】

化-1



m : n = 93 : 7 mol

(易接着塗布液 (1))

(1-7)の化合物	0.5g
アセトン	60ml
酢酸エチル	30ml

*発明の1態様である。これらの保護層膜としての機能を併せもつ光学用フィルムは、反射防止層或いは防眩層上に保護膜フィルムを貼り合わせて製造する。

【0239】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の様態はこれに限定されない。

【0240】実施例1

基材に綿花リンターと木材パルプであるセルローストリアセテートを85/15の質量割合で混合し、可塑剤としてトリフェニルホスフェート2質量%エチルフタルリグレート3質量%、紫外線吸収剤としてチヌビン326、チヌビン328 (チバスペシャルティケミカルズ社製) をそれぞれ0.5質量%含有する厚さ50μmのTAC (トリアセチルセルロース) フィルムを用いて、その片面に、導電性塗布組成物 (1) を15ml/m²となるように塗布し、80℃で5分間乾燥し導電性層を設けた。次にこの上層にハードコート塗布組成物を15ml/m²となるように塗布し、80℃で5分間乾燥後、UV (高圧水銀ランプ) を90mJ/cm²照射してハードコート層を設けた。導電層の膜厚は0.2μm、ハードコート層の膜厚は5μmであった。

【0241】

※【0243】次に導電性層、ハードコート層の反対側の面に易接着層として、易接着層塗布液 (1) を20ml/m²となるように塗布し、80℃で5分乾燥し易接着層の下層を設けた。さらに易接着層塗布液 (2) を易接着層の下層の上に20ml/m²となるように塗布し、80℃で5分乾燥し易接着層の上層を設けた。易接着層の膜厚はどちらも0.1μmであった。

【0244】

51	52
トルエン	10 ml
〈易接着塗布液 (2)〉	
ポリビニルアルコール	0.5 g
(日本合成化学工業 (株)、ゴーセノールNH-26)	
サポニン (メルク社製)	0.03 g
H ₂ O	50 ml
メタノール	50 ml
2%アセトン分散微粒子シリカ (超音波分散)	2 ml
(商品名: アエロジル 200、日本アエロジル (株) 製)	

次にハードコートの上に反射防止層として、中屈折率層 10 * m² 照射して中屈折率層を設けた。中屈折率層の膜厚は塗布液を 10 ml / m² となるように塗布し、80℃で 0.1 μm、屈折率は 1.65 であった。
5分乾燥し、UV (高圧水銀ランプ) を 300 mJ / cm² 【0245】

〈中屈折率層塗布液〉	
チタンテトラブトキシド	9.5 g
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	0.9 g
カチオン性硬化樹脂 (KR-566 旭電化工業社製)	0.9 g
2-プロパノール	75 ml
ジメチルホルムアミド	8 ml
10%塩酸水溶液	2.6 ml

さらに中屈折率層の上に、高屈折率塗布液を 10 ml / 20 * 折率層を設けた。高屈折率層の膜厚は 0.1 μm、屈折 m² となるように塗布し、80℃で5分乾燥し、UV 率は 1.85 であった。
(高圧水銀ランプ) を 300 mJ / cm² 照射して高屈 ※ 【0246】

〈高屈折率層塗布液〉	
チタンテトラブトキシド	14.5 g
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	0.25 g
カチオン性硬化樹脂 (KR 566-39 旭電化工業社製)	0.25 g
1-ブタノール	75 ml
ジメチルホルムアミド	3 ml
10%塩酸水溶液	3 ml

次に高屈折率層の上に低屈折率層塗布液 (1) を 10 m 30 * 折率層の膜厚は 0.1 μm、屈折率は 1.45 であつ 1 / m² となるように塗布し、80℃で5分乾燥後、1 た。
00℃で10分間加熱し低屈折率層を設け、光学用フィ 【0247】
ルム 101 (反射防止層 / 易接着層) を作製した。低屈 ☆

〈低屈折率層塗布液 (1)〉	
テトラエトキシシラン加水分解物 *	27 g
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	0.8 g
アルミニウムトリスエチルアセトアセテート	0.8 g
2%アセトン分散微粒子シリカ (超音波分散)	30 ml
(商品名: アエロジル 200、日本アエロジル (株) 製)	
シクロヘキサノン	50 ml
ブツ素系界面活性剤	0.1 g

(メガファック F-172 大日本インキ社製)

* テトラエトキシシラン加水分解物の調製方法

テトラエトキシシラン 250 g にエタノール 380 g を加え、この溶液に 3 g の塩酸 (12N) を 235 g の水に溶解した塩酸水溶液を室温で、ゆっくり滴下した。滴下後、3時間室温で攪拌して調製した。

【0248】 光学用フィルム 101 のハードコート層を ☆ 製した。

下記に示す防眩塗布組成物に代えた以外は同様に光学用 【0249】

フィルム 102 (反射防止層 / 防眩層 / 易接着層) を作 ☆

〈防眩塗布組成物〉

53

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体	25 g
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体	10 g
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上の成分	10 g
1, 4-ブタンジオールグリシジルエーテル	5 g
ジエトキシベンゾフェノン (UV開始剤)	1 g
芳香族スルホニウム塩系UV開始剤	0.25 g
シリカ (サイシリア350 富士シリシア社製)	1.3 g
親水性シリカ (アエロジル200 日本アエロジル社製)	1 g
メチルエチルケトン	30 ml
酢酸エチル	30 ml
イソプロピルアルコール	30 ml

以上を高速攪拌機 (TKホモミキサー、特殊機化工業 (株) 製) で攪拌し、その後衝突型分散機 (マントンゴニー、ゴーリン (株) 製) で分散した。

【0250】光学用フィルム102で用いた防眩塗布組成物にフッ素表面改質剤 (DEFENSA MCF32 3 大日本インキ社製) を0.5 g添加した以外は同様に防眩塗布組成物を塗布した。この層の上には何も塗布しない光学用フィルム103を作製した。 *

〈低屈折率層塗布液 (2)〉

メタクリル酸-3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-オクタフルオロエヘキシル	4 g
ジアクリル酸-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-ヘプタデカフルオロノニルエチレングリコール	4 g
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	2 g
トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル	2 g
ジエトキシベンゾフェノン (重合開始剤)	0.5 g
4, 4-ビス (ジ (β-ヒドロキシエトキシ) フェニルスルフォニオ) フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート (重合開始剤)	0.5 g
フッ素原子含有樹脂	1 g
1, 3-ビス (トリフルオロメチル) ベンゼン	80 ml
メチルイソブチルケトン	80 ml
界面活性剤 (メガファックF-172 大日本インキ社製)	1 g

〔フッ素原子含有樹脂の合成法〕フッ化ビニリデン40 g、フッ素原子含有アクリルモノマー (ビスコート17 F 大阪有機化学 (株) 製) 25 g、テトラフルオロエチレン15 g、グリシジルメタクリレート15 gをメチルイソブチルケトン (MIBK) 0.5リットルに溶解し、過酸化ベンゾイルを2 g添加し、80℃で2時間反応させた。メタノール1リットルで2回再沈殿による精製を行い、ポリマーを得た。ポリマーの収量は93 g。 ※

〈導電性層塗布液 (2)〉

酸化スズ・酸化アンチモン複合微粒子 (平均粒径0.05 μm)	1.4 g
セルロースジアセテート	1.0 g
アセトン	7.0 ml
シクロヘキサノン	2.0 ml
トルエン	1.0 ml

光学用フィルム105の導電性層とハードコート層の塗布順を入れ替えた以外は同様に光学用フィルム106を

54

* 【0251】光学用フィルム101の低屈折率層塗布液 (1) を低屈折率層塗布液 (2) に代え、塗布後80℃で5分間乾燥後、酸素濃度0.2%の雰囲気下でUV光 (高圧水銀ランプ) を250 mJ/cm²照射して低屈折率層を設け光学用フィルム104 (反射防止/易接着層) を作製した。低屈折率層の膜厚は0.1 μm、屈折率は1.39であった。

【0252】

※で、数平均分子量は15,600 (GPCによるポリスチレン換算) であった。

【0253】光学用フィルム101の導電性塗布組成物 (1) を導電性塗布組成物 (2) に変えた以外は同様に光学用フィルム105を作製した。導電層の膜厚は0.2 μmであった。

【0254】

作製した。

【0255】光学用フィルム101の導電性層を除いた

以外は同様に光学用フィルム107を作製した。

【0256】光学用フィルム101の導電性層を裏面の易接着層の下層を塗布する前、すなわちTACフィルム上に導電性層を塗設した以外は同様に光学用フィルム108を作製した。

【0257】光学用フィルム108の導電性層を易接着層の下層の上、易接着層の上層の下に塗設した以外は同様に光学用フィルム109を作製した。

【0258】次に光学用フィルム101の易接着層上層の易接着塗布液(2)から2%アセトン分散微粒子シリカを除いた以外は同様に光学用フィルム110を作製し*

(易接着塗布液(3))

(1-7)の化合物

メタノール

2-プロパノール

トルエン

0.5g

30ml

30ml

40ml

比較例1

光学用フィルム101~104の易接着層(2層)を塗布しない以外は同様に光学フィルム113~116を作製した。

【0262】比較例2

厚さ50 μ mのセルローストリアセテートフィルムを2Nの水酸化ナトリウム溶液に60℃で3分浸漬し、水洗後、乾燥して表面がアルカリケン化処理されたセルローストリアセテートフィルムを得た。光学フィルム113~116の基材をセルローストリアセテートフィルムからアルカリケン化処理したセルローストリアセテートフィルムを用いた以外は同様に光学フィルム117~120を作製した。

【0263】比較例3

光学用フィルム113~116を比較例2のアルカリケン化条件でケン化した光学用フィルム121~124を作製した。

【0264】光学フィルムを以下に示す方法で評価した。その結果を表1及び2に示した。

(接着性の評価の方法) 下記①~⑤の工程で偏光子と光学用フィルムのとを貼り合わせて偏光フィルムを作製した。

【0265】①18cm×5cmの光学用フィルムを2枚反射防止層または防眩層を下にしてガラス板上に配置する。

【0266】②光学用フィルムと同サイズの1軸延伸されたポリビニルアルコール染色フィルムからなる偏光子を固形分2wt%のポリビニルアルコール接着剤槽に1~2秒間浸漬(偏光子の両面)する。

【0267】③上記②の偏光子に付着した過剰の接着剤を軽く取り除き、上記①の保護フィルム試料上のにせて、もう1枚の試料①を積層する。

【0268】④ハンドローラで上記③で積層された偏光子と光学用フィルムとの積層物から過剰の接着剤および

*た。

【0259】さらに光学用フィルム110から低屈折率層の低屈折率層塗布液(1)から2%アセトン分散微粒子シリカを除いた以外は同様に光学用フィルム111を作製した。

【0260】次に光学用フィルム101の易接着防止層の塗布液処方を易接着塗布液(1)から易接着塗布液(3)に変えた以外は同様に光学用フィルム112を作製した。

【0261】

気泡を取り除き貼り合わせる。ハンドローラの圧力は2~3kg/cm²、スピードは約2m/minとした。

【0269】⑤80℃の乾燥器中に④で張り合わせた試料を2分間放置し乾燥させる。

(接着性:初期接着) 光学用フィルムと偏光子を貼り合わせた後、手で剥離性を測定し材料破壊の発生の程度で下記の3段階の評価を行った。

【0270】評価 ○:材料破壊が起こる

評価 △:一部試料破壊が起こるが、光学用フィルムと偏光フィルム間で剥がれる面積が大きい

評価 ×:光学用フィルムと偏光子との間で剥がれる

(接着性:加工性) 片刃を用いて断裁して接着面の浮きの程度で下記の3段階の評価を行った。

【0271】

評価 ○:接着面の浮きがまったくない

評価 △:わずかに接着面の浮きが起こる

評価 ×:接着面の浮きが起こる

(反射率) 分光光度計(日立製作所製U-4000型)を用い、5度正反射の条件にて反射率の測定を行った。この測定方法において、塗布されていない側の面の基板面を粗面化した後、黒色のスプレーを用いて光吸収処理を行い、フィルム裏面での光の反射を防止し、反射率の測定を行い、450nm~650nmにおける最低反射率を表した。

【0272】(臨界面表面張力) 表面層の水とヨウ化メチレンに対する接触角を測定し、「コーティングの基礎」(原崎勇次著 槇書店) p170~171記載の式に代入し、Zismanプロットから $\cos \theta - 1$ に外挿した γ_{LV}° の値から求めた。

【0273】 $\cos \theta = 1 + b(\gamma_c - \gamma_{LV}^\circ)$ ただし $\gamma_{LV}^\circ \geq \gamma_c$

θ : 固/液の接触角、 γ_{LV}° : 液体の表面張力、 γ_c

c : 臨界面表面張力、 b : 定数

(動摩擦係数) JISやASTMが規定する方法に従

い、鋼球を用いて測定した。

【0274】(インピーダンス) 横河・ヒューレット・パッカート社製 (以下YHP社製) プレシジョンLCRメーターHP4284AとHP16451Bの組み合わせを用いて20Hzにおけるインピーダンスを測定した。具体的には平行な平面で構成される二電極とガード電極を有するHP16451Bの接続されたプレシジョンLCRメーターHP4284Aを用い、23℃20%RH雰囲気下で測定した。

【0275】(表面比抵抗) 試料を23℃、20%RHにて24時間調湿し、川口電機株式会社製テラオームメーターモデルVE-30を用いて測定した。

【0276】(カール度) 試料を巾手方向35mm、長手方向1mmに裁断した試料を用いた。試料を25℃、55%RH雰囲気下で3日間放置し、カール度の測定をJIS-K7619-1988のA法に準じて行った。

【0277】(密着性) JIS-K5400に準拠した基盤目試験を行った。具体的には塗布面上に1mm間隔で縦、横に11本の切れ目をいれ、1mm角の基盤目を100個つくった。この上にセロハンテープを貼り付け、90度の角度で素早く剥がし、剥がれずに残った基盤目の数をmとしm/100として表した。

【0278】(表面耐傷性) #0000スチールウール*

*に1平方センチメートルあたり250gの荷重をかけて積層体フィルムの表面を10往復した後の、スチールウール往復方向の1センチメートルあたりの傷の発生本数で評価した。

【0279】(透過率) 550nmにおける透過率を島津製作所(株)製MPS-2000を用いて測定した。

【0280】(接触角) 23℃の条件下、エルマー工業(株)社製ゴニオメーター エルマーG1を用いて、試料の反射防止層または防眩層の反対側の面に純水を5μl滴下して接触角を測定した。

【0281】(ブロッキング) 試料(巾35mm、長さ950mm)を直径50mmのコアに1kgの荷重をかけて6周巻き付け、試料が緩まないように試料の両端を両面テープ(巾30mm、長さ5mm)で貼り付けておく。コアを抜き取り、23℃、55%RH雰囲気下で24時間放置後、電子天秤上に試料を載せ、1分間10mm押し込み、その時の応力を測定する。次に試料を解いて1周巻きにして、同じように測定する。6周巻いた時の応力の6倍を差し引いて試料のブロッキング力を算出した。

【0282】

【表1】

フィルム No.	接着性 初期接着	加工性	最低反射率 (%)	透過率 (%)	界面表面張力 dyne/cm	動摩擦係数	インピーダンス (Ω)×10 ⁶
101	○	○	0.3	95	15	0.15	3.5
102	○	○	0.5	92	15	0.12	3.5
103	○	○	0.9	90	18	0.13	3.5
104	○	○	0.2	95	11	0.12	3.5
105	○	○	0.3	95	15	0.15	3.7
106	○	○	0.3	95	15	0.15	3.7
107	○	○	0.3	95	15	0.15	3.2
108	○	○	0.3	95	15	0.15	3.5
109	○	○	0.3	95	15	0.15	3.5
110	○	○	0.3	95	15	0.15	3.5
111	○	○	0.3	95	15	0.34	3.5
112	○	○	0.3	95	15	0.15	3.5
113	×	×	0.3	95	15	0.15	3.5
114	×	×	0.5	95	15	0.12	3.5
115	×	×	0.9	95	18	0.13	3.5
116	×	×	0.2	95	11	0.12	3.5
117	○	○	0.3	95	15	0.15	3.5
118	○	○	0.5	95	15	0.12	3.5
119	○	○	0.9	95	18	0.13	3.5
120	○	○	0.2	95	11	0.12	3.5
121	○	○	2.8	91	24	0.26	3.5
122	○	○	0.9	90	23	0.24	3.5
123	○	○	0.9	90	18	0.22	3.5
124	○	○	0.3	95	11	0.12	3.5

【0283】

【表2】

フィルム No.	表面比抵抗 $\times 10^9 \Omega/\text{cm}^2$	カール度	接触角	ブロッキング (g)	密着性	表面耐傷性	備考
101	2.0	+6	32°	4	100/100	0	本発明
102	2.0	+5	32°	3	100/100	0	本発明
103	2.0	+6	32°	2	100/100	0	本発明
104	2.5	+6	32°	3	100/100	12	本発明
105	1.5	+4	32°	4	100/100	0	本発明
106	1.5	+5	32°	4	100/100	0	本発明
107	1.0	+4	32°	4	100/100	0	本発明
108	3.0	+6	32°	4	100/100	0	本発明
109	3.0	+6	32°	4	100/100	0	本発明
110	2.0	+5	32°	8	100/100	0	本発明
111	2.0	+6	32°	15	100/100	0	本発明
112	2.0	+12	32°	10	100/100	0	本発明
113	2.0	+13	63°	7	100/100	0	比較例
114	2.0	+12	63°	3	100/100	0	比較例
115	2.0	+14	63°	2	100/100	0	比較例
116	2.0	+11	63°	3	100/100	12	比較例
117	2.0	+13	14°	8	100/100	0	比較例
118	2.0	+12	14°	5	100/100	0	比較例
119	2.0	+14	14°	3	100/100	0	比較例
120	2.5	+15	14°	6	100/100	11	比較例
121	2.0	+6	14°	12	60/100	21	比較例
122	2.0	+6	14°	11	70/100	20	比較例
123	2.0	+6	14°	4	100/100	0	比較例
124	2.5	+5	14°	5	95/100	13	比較例

【0284】実施例2

実施例1の基材を以下に示すフィルムに変えた以外は光学フィルム101と同様に光学フィルム201、202を作製した。

* 【0285】光学フィルム201用の基材を以下の方法で作製したTACフィルムを用いた。

【0286】

トリフェニルホスフェート

2質量部

エチルフタリルグリコレート (可塑剤A)

3質量部

酢酸メチル

475質量部

エタノール

50質量部

を-10乃至-10℃に冷却してから、綿花リンターから合成されたセルローストリアセテート (酢化度61.0%) 85質量部、木材パルプから合成されたセルローストリアセテート (酢化度61.0%) 15質量部を添加し、0乃至120℃に加温する過程で有機溶剤に完全※

30※に溶解し、得られたセルロースエステル有機溶媒溶液を添加液Aとインラインミキサーで混合して成膜した厚さ50μmのTACフィルムを用いた。

【0287】

(添加液Aの作製)

分散液A

22質量部

綿花リンターから合成されたセルローストリアセテート

12質量部

2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)

ベンゾトリアゾール (紫外線吸収剤)

26質量部

メチレンクロライド

290質量部

(分散液Aの作製)

エタノール

81質量部

二酸化ケイ素微粒子 (商品名: アエロジル200V、1次粒径: 15nm)

日本アエロジル (株) 製)

2質量部

以上を混合し、回転数500rpmにて30分攪拌後、マントンゴーリン型高圧分散機にて20.0kgf/cm²の圧力で分散して、分散液を作製した。

【0288】光学フィルム202用の基材としては厚さ50μmPETベースを用いた。光学フィルム201、202を実施例1と同じ方法で評価したところ光学

用フィルム201は透過率が94.5%とわずかに低下したがそれ以外の結果は光学用フィルム101と同じ結果が得られた。また光学用フィルム202は基材の屈折率が高いためわずかに、最低反射率が0.4%に上昇かつ透過率が94%に低下した。しかしそれ以外は、光学用フィルム101と同じ結果が得られ、反射防止フィル

ムとして十分機能するものであった。

【0289】実施例3

〈光学用フィルム301の作製〉実施例1における光学フィルム101の作製において用いた塗布液を使用し、易接着塗布液(1)を $20\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布したあと、巻き取ることなく、その上に易接着塗布液(2)を $20\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布し、乾燥して易接着層を形成した。これをロール状に巻き取った。この試料の反対側の面に実施例1の光学フィルム101の導電性塗布組成物を $15\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布し、巻き取ることなくハードコート塗布組成物を $15\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布し、 80°C 5分間乾燥後、UVを照射して導電性層およびハードコート層を形成した。これをロール状に巻き取った。さらにハードコート層の上に中屈折率層塗布液を $10\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布し、巻き取ることなく高屈折率塗布液を $10\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布し、巻き取ることなく低屈折率塗布液(1)を $10\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布した。乾燥後、UVを照射して反射防止層を形成した。これをロール状に巻き取り光学用フィルム301を作製した。

【0290】この試料をカットし、 100°C 10分間加熱した試料とロールの状態で 80°C 、100時間エージングした試料とを実施例1と同じ方法で評価したところ光学用フィルム101と全く同じ結果が得られた。巻き取る回数を大幅に減らしても、すなわち製造のコストを下げ同等の性能を有する光学フィルムが得られた。またロールの状態のままエージングしても同等の性能が出る事が判った。

【0291】実施例4

〈光学用フィルム401の作製〉実施例1における光学フィルム104の作製において用いた塗布液を使用し、易接着塗布液(1)を $20\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布したあと、巻き取ることなく、その上に易接着塗布液(2)を $20\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布し、乾燥して易接着層を形成したさらに反対側の面に実施例1の光学フィルム104の導電性塗布組成物を $15\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布し、巻き取ることなくハードコート塗布組成物を $15\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布し、 80°C 5分間乾燥後、UVを照射して導電性層およびハードコート層を形成した。これをロール状に巻き取った。

【0292】次にハードコート層の上に中屈折率層塗布液を $10\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布し、巻き取ることなく高屈折率塗布液を $10\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布し乾燥後、UVを照射して中屈折率層および高屈折率層を形成した。これをロール状に巻き取った。さらに低屈折率塗布液(2)を $10\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布した。乾燥後、窒素濃度0.2%の雰囲気下でUVを照射して反射防止層を形成した。低屈折率層の表面に以下に示す保護フィルムを貼り合わせ同時にロール状に巻き取り保護フィルム付きの光学用フィルム401を作製し

た。この試料の保護フィルムを剥がした状態は、実施例1の光学用フィルム104と同等の結果が得られた。

【0293】(保護フィルム)厚み $25\mu\text{m}$ のポリエステルフィルム(二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム)からなるフィルムの片面に2-エチルヘキシルアクリレート-ブチルアクリレート-酢酸ビニル共重合体からなるアクリル系粘着剤を $25\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布して乾燥して作製した。

【0294】保護フィルムを塗布する過程で貼り合わせるにより、偏光板に貼り合わせる工程やさらに先の工程で傷のつかない光学用フィルムを提供することができる。

【0295】実施例5

実施例1の光学用フィルム102の作製において、中屈折率層および高屈折率層の塗布乾燥後にUV照射する代わりにプラズマ処理装置を用いて、窒素ガス雰囲気下、 $8000\text{W}/\text{m}^2$ で10秒間処理した以外は同様に光学用フィルム501を作製した。

【0296】プラズマ装置：図2に示した連続真空プラズマ放電処理装置

電源周波数：13.56MHz

放電面積：0.08 m^2

電源出力：8000W/ m^2

真空度：13.3Pa

導入ガス：窒素

光学用フィルム501を実施例1と同じ方法で評価したところ光学用フィルム102と全く同じ結果が得られた。UV照射の代わりにプラズマを照射することでも(屈折率層と高屈折率層を形成できるかつ)反射防止層を効率よく製造することが可能であることが判った。

【0297】実施例6

実施例1における光学用フィルム101の作製において用いた易接着塗布液(1)および(2)の代わりに下記バックコート塗布液(1)を使用し、バックコート液(1)を $20\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布してバックコート層を形成し、これをロール状に巻き取った。この試料の反対側の面に実施例1の光学フィルム101の導電層を $15\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布し、巻き取ることなくハードコート塗布組成物を $15\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布し、 80°C で5分間乾燥後、UV光を照射して導電性層およびハードコート層を形成した。これをロール状に巻き取った。さらにハードコート層の上に実施例1で用いた中屈折率層塗布液を $10\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布し、巻き取ることなく更に高屈折率塗布液を $10\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布し、 80°C で5分乾燥後、UV光を $250\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射した。これをロール状に巻き取った。さらに高屈折率層の上に、やはり実施例1で用いた低屈折率塗布液(1)を $10\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布した。 80°C で5分間乾燥後ロール状に巻き取り光学用フィルム601を作製した。

【0298】

〈バックコート液 (1)〉

アセトン	40 ml
酢酸エチル	55 ml
2-プロパノール	5 ml
ジアセチルセルロース	0.5 g
2%アセトン分散微粒子シリカ (超音波分散)	1 ml

(商品名: アエロジル 200、日本アエロジル (株) 製)

この試料をカットし、そのまま 23℃、50%RH の条件で保存した試料とロールの状態で 60℃50%RH の条件で 100 時間エージングした試料のスチールウール耐性を比較したところ、そのまま保存したものは 14 本傷が入ったのに対し、ロール状態でエージングした試料は傷が入らなかった。すなわちロール状態でエージングすることによりスチールウール耐性の良好な光学用フィルムが得られることが判った。

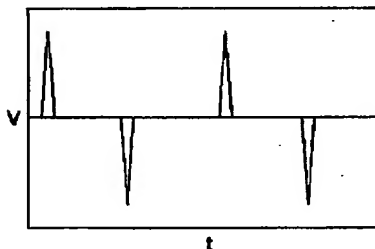
【0299】

【発明の効果】反射防止層や防眩層がダメージを受けにくい、張り合わせの前処理が簡素化された、欠陥の少ない、物性に優れた光学用フィルムが得られた。

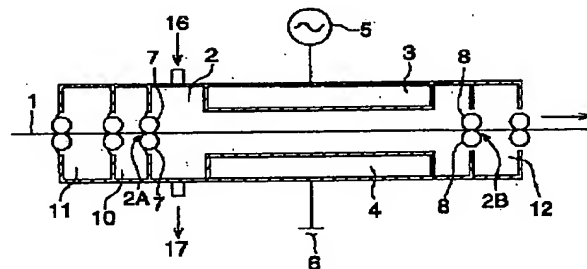
【図面の簡単な説明】

【図 1】パルス電界の波形の一例を示す図。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 小林 徹

東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式会社
社内

Fターム(参考) 2H091 FA08X FA08Z FA37Z FB02
FD06 FD15 GA02 LA02 LA07
2K009 AA02 AA05 AA15 BB24 BB28
CC03 CC09 CC26 CC32 CC42
DD02 DD06 DD17 EE03
4F100 AA17D AA17E AA20A AA20B
AA20C AA33D AA37E AB10D
AB10E AB11D AB11E AB12D
AB12E AB18D AB18E AB20D
AB20E AB21D AB21E AB22D
AB22E AJ01B AJ01C AJ06A
AJ06B AJ06C AK01B AK01C
AK21B AK21C AK25 AK41B
AK41C AK42A AR00B AR00C
AT00A BA02 BA03 BA04
BA05 BA06 BA07 BA10B
BA10C BA10D BA10E CA04
DD01B DD01C DE01A DE01B
DE01C EH46 EH462 EH463
EJ08 EJ42 EJ53 EJ54 EJ542
EJ86 EJ862 EJ863 EJ98
GB41 JB05B JB05C JG01D
JG01E JG03B JG03C JG04D
JG04E JK12B JK12C JK16B
JK16C JL04B JL04C JL11B
JL11C JN06B JN06C JN18B
JN18C YY00B YY00C

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.